

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
16 janvier 2003 (16.01.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 03/004439 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**C04B 38/06**, B22F 3/11

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/01659

(22) Date de dépôt international : 16 mai 2002 (16.05.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
01/08895 4 juillet 2001 (04.07.2001) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **L'AIR  
LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME À DIRECTOIRE**

**ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ÉTUDE  
ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES  
CLAUDE** [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris  
Cedex 07 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :  
**CHARTIER, Thierry** [FR/FR]; 7, rue de la Colline,  
F-87220 Feytiat (FR). **GUILLOTIN, François** [FR/FR];  
2, rue des Sources, Résidence La Fontaine, F-59770 Marly  
(FR).

(74) Mandataires : **CONAN, Philippe** etc.; L'Air Liquide SA,  
75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(81) États désignés (*national*) : JP, US.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF PREPARING A THIN CERAMIC COMPOSITION WITH TWO MATERIALS, THE COMPOSITION  
THUS OBTAINED AND THE CONSTITUENT ELECTROCHEMICAL CELL AND MEMBRANE

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UNE COMPOSITION CÉRAMIQUE DE FAIBLE ÉPAISSEUR À DEUX MATÉ-  
RIAUX, COMPOSITION OBTENUE, CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE ET MEMBRANE LA COMPRENANT

(57) Abstract: The invention relates to a method of preparing a thin solid composition consisting of a ceramic or metallic material A having, inside said composition, a surface concentration gradient, and a ceramic or metallic material B having a chemical composition that is identical to, or different from, that of material A. The inventive method consists in: - infiltrating a porous pore-forming substrate with a suspension of material A; - evaporating the solvent; - a debinding step; - a sintering step; - a step involving the total or partial filling of the pore space created at the surface of material A by material B; - and a step consisting in sintering or cosintering the unit obtained. The invention also relates to the ceramic material, the solid electrolyte membrane and the electrochemical mixed ionic-electronic conductor cell comprising said electrolyte. Moreover, the invention relates to the use of said solid electrolyte to extract oxygen from a gas mixture containing same or to analyse the presence of oxygen in a gaseous atmosphere. Furthermore, the invention relates to a method of preparing ultra-pure oxygen, a method of reducing and/or eliminating oxygen in a gaseous atmosphere, a method of producing heat and electrical energy inside a solid fuel cell, a method of producing synthesis gas by catalytic reaction of the natural gas of water vapour and oxygen, a method of producing ultra-pure oxygen, an industrial method of synthesising an organic compound by catalytic reaction comprising at least one oxidation step, using said thin solid composition. Finally, the invention relates to the use of said composition for preparing gas or liquid filtration membranes, ceramic/metal joints, biomaterials and sensors.

(57) Abrégé : Procédé de préparation d'une composition solide de faible épaisseur, constituée d'un matériau céramique ou métallique A présentant, au sein de ladite composition, un gradient de concentration superficielle, d'un matériau céramique ou métallique B de composition chimique identique ou différente de celle du matériau (A) comprenant une étape d'infiltration d'un substrat poreux par une suspension du matériau (A), une étape d'évaporation du solvant, une étape de déliantage, une étape de frittage, une étape de remplissage total ou partiel de la porosité créée à la surface du matériau (A) par un matériau (B) et une étape de frittage ou cofrittage de l'ensemble obtenu. Matériau céramique, membrane électrolyte solide et conducteur mixte ionique électronique cellule électrochimique comprenant ledit électrolyte; utilisation dudit électrolyte solide pour extraire l'oxygène d'un mélange gazeux en contenant ou pour analyser la présence d'oxygène dans une atmosphère gazeuse. Procédé de préparation d'oxygène ultra-pur, procédé de réduction et/ou d'élimination de l'oxygène d'une atmosphère gazeuse, procédé de production d'énergie thermique et électrique au sein d'une pile à combustible solide, procédé de production de gaz de synthèse, par réaction catalytique du gaz naturel de vapeur d'eau et d'oxygène, procédé de production d'oxygène ultra-pur, procédé industriel de synthèse d'un composé organique par réaction catalytique comprenant au moins une étape d'oxydation, mettant en oeuvre ladite composition solide de faible épaisseur; utilisation de ladite composition, pour préparer des membranes de filtration des gaz ou des liquides, des jonctions céramiques/métal, des biomatériaux ou des capteurs.

WO 03/004439 A1



(84) États désignés (*régional*) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

— relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour toutes les désignations

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

Procédé de préparation d'une composition céramique de faible épaisseur  
à deux matériaux, composition obtenue, cellule électrochimique et  
membrane la comprenant

5 L'invention a pour objet un nouveau procédé de préparation d'une composition solide céramique et/ou métallique de faible épaisseur constituée de trois phases ; un matériau (A), un matériau (B) et une porosité. La concentration de chacune des phases varie continûment d'une face à l'autre de l'objet suivant un gradient continu et contrôlé. La matrice poreuse de matériau (A) présente un gradient  
10 de porosité de 0 % à environ 80 %, totalement ou partiellement remplie par le matériau (B). La concentration du matériau (B) dans l'objet varie donc de 80 % à 0 % sur de faibles épaisseurs.

Les céramiques poreuses présentent des propriétés physico-chimiques, que ce soit la stabilité thermique, la stabilité chimique, la biocompatibilité ou la résistance  
15 mécanique, qui en font de bons candidats à des applications diverses telles que les membranes de filtration, les capteurs, les jonctions céramiques / métal, les biomatériaux, la conservation d'énergie, l'isolation thermique ou la catalyse. Ces matériaux sont utilisés notamment pour leur faible densité, leur grande surface d'échange ou leur perméabilité élevée grâce à leur porosité ouverte.

20 Comme techniques de création de porosité dans le matériau céramique, il y a :

le frittage incomplet de particules céramiques,  
l'introduction de porosité par émulsion du matériau avant frittage,  
l'utilisation de corps porogènes éliminés avant frittage,  
25 les opérations de formage comme l'extrusion, le moulage par injection, le prototypage rapide ou l'utilisation de fibres céramiques.

Ces méthodes sont répertoriées dans Roy W. Rice, "Porosity of ceramics", Marcel Dekker, 1998, pp 20-21.

30 Le sous-frittage ou frittage incomplet, d'une poudre céramique ou d'un mélange de poudres céramiques de différentes tailles de grains, ne permet pas d'atteindre une porosité supérieure à 50%.

L'utilisation de corps porogènes, éliminés par exemple, par pyrolyse avant frittage et laissant des pores en négatif dans la céramique, est un des procédés les plus appropriés pour l'élaboration de matériaux dont la porosité est contrôlée en

termes de fraction volumique, de forme et de répartition en taille des pores. L'incorporation de corps porogènes particuliers, comme l'amidon, les latex, le graphite ou les résines, dans des suspensions ou pâtes céramiques, permet d'obtenir une porosité répartie de façon homogène dans une matrice céramique dense. Selon le procédé de mise en forme, le pressage, le coulage en moule, le coulage en bande, l'extrusion ou le moulage par injection, on obtient un matériau de géométrie plane, tubulaire ou de forme plus complexe.

Plusieurs variantes de cette technique d'incorporation de particules porogènes dans une suspension céramique, sont décrites dans les brevets américains publiés sous les numéros US 4,777,153, US 4,883,497, US 5,762,737, US 5,846,664 et US 5,902,429. et dans les publications de Lyckfeldt et al; et Apté et al (O. Lyckfeldt, E. Lidén, R. Carlsson, "Processing of thermal insulation materials with controlled porosity", Low expansion materials, pp 217-229 ; S. F. Corbin, P. S. Apté, J. Am. Ceram. Soc., 82, 7, 1999, pp 1693-1701). Apté et al. décrivent notamment un procédé utilisant le coulage en bande de suspensions céramiques contenant des particules porogènes et la thermocompression de bandes pour obtenir après frittage un matériau poreux à gradient discret de porosité.

Le corps porogène peut aussi être une préforme imprégnée par une suspension céramique (poudre céramique + solvant + additifs organiques).

L'infiltration de mousses polymères par une suspension céramique, permet d'obtenir des céramiques massives ayant une porosité ouverte importante. Dans ce cas, la porosité totale est directement liée à la structure de la mousse, mais cette technique ne permet pas d'atteindre des tailles de pores microniques et elle ne peut pas être mise en œuvre pour préparer des matériaux de faible épaisseur.

US 4,780,437 divulgue un procédé de préparation de matériaux poreux de faible épaisseur, par infiltration d'un floccage de fibres porogènes pyrolysables par une suspension céramique. Les matériaux obtenus par ce procédé présentent une porosité anisotrope orientée.

La maîtrise de la structure en tant que système dense ou système poreux à gradient de porosité et la maîtrise de la microstructure, notamment la distribution en taille des particules et des pores, d'un objet céramique est un facteur déterminant pour ses propriétés intrinsèques et pour ses applications en termes de performances, de reproductibilité, de durée de vie et de coût.

Aujourd'hui, on ne sait pas fabriquer une membrane céramique de faible épaisseur, de l'ordre de quelques centaines de micromètres, possédant un gradient continu de porosité superficielle contrôlé, allant de 0 % (céramique dense) à environ 80% (système très poreux) en une seule opération. Tous les objets réalisés selon les divers procédés connus, ont des gradients discrets ou discontinus de porosité contrôlés. Or la présence, même pour un matériau identique, de ces gradients discrets de porosité, peut engendrer aux différentes interfaces, des phénomènes de décollement et de délaminage des couches, notamment à cause des différences de coefficients d'expansion thermique entre ces zones. Il en découle une dégradation rapide de l'objet.

Le fait de pouvoir réaliser un gradient continu de porosité superficielle contrôlé d'un matériau, doit permettre d'éviter la succession d'interfaces entre les couches de porosité différente et par conséquent d'éviter ces phénomènes de dégradation.

Dans le cas de l'élaboration de cellules électrochimiques constituées d'un électrolyte solide dense et d'électrodes, dites volumiques, comme celles décrites dans la demande internationale de brevet WO 95 / 32050, le fait de maîtriser une microstructure de l'électrolyte solide avec un gradient continu de porosité superficielle contrôlé rempli totalement ou partiellement d'un matériau d'électrode doit permettre :

De favoriser les compatibilités physique et chimique entre l'électrode volumique et l'électrolyte solide dense et d'améliorer ainsi la cohésion de l'interface entre ces deux matériaux,

De limiter les coûts énergétiques liés aux surtensions interfaciales,

De favoriser la diffusion, la dissociation et la recombinaison de l'oxygène dans tout l'édifice en trois dimensions de la structure poreuse électrode volumique/électrolyte solide dense, par la délocalisation en volume de manière homogène de la réaction d'électrode.

Les cellules électrochimiques ainsi formées ont des performances électrochimiques améliorées (densité de courant appliquée par unité de surface), de durée de vie, de vieillissement (dégradation) et de coût énergétique.

Dans le cas de l'élaboration de piles à combustible solide (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell), ces dernières sont constituées d'un électrolyte solide dense de

faible épaisseur (entre 5  $\mu\text{m}$  et 300  $\mu\text{m}$ , préférentiellement entre 10  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ ) déposé soit sur l'électrode anodique (côté fuel), soit sur l'électrode cathodique (côté air). Le fait de maîtriser une structure / microstructure de l'électrolyte solide (épaisseur, compacité, taille des grains, porosité avec un gradient continu de composition créé par remplissage total ou partiel d'un gradient continu de porosité superficielle contrôlé d'un des matériaux "support" d'électrode (anode ou cathode) doit permettre :

De favoriser les compatibilités physique et chimique entre ladite électrode "support" anodique (fuel) ou cathodique (air) et l'électrolyte solide dense et d'améliorer ainsi la cohésion de l'interface entre ces deux matériaux ;

de limiter les coûts énergétiques liés aux surtensions interfaciales et à l'épaisseur de l'électrolyte solide ;

de favoriser la diffusion, la dissociation et la recombinaison de l'oxygène dans tout l'édifice en trois dimensions de la structure poreuse, électrode volumique "anodique ou cathodique" / électrolyte solide dense, par la délocalisation en volume de manière homogène de la réaction d'électrode.

Les éléments de piles à combustible solide ainsi formés ont des performances améliorées en terme de productivité (puissance produite par unité de surface plus élevée), de température de fonctionnement abaissée, de durée de vie, de vieillissement (dégradation) et de coût énergétique.

Dans le cas de l'élaboration d'un réacteur céramique membranaire catalytique pour la réaction par exemple de réformage du méthane en gaz de synthèse selon la réaction chimique,  $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{CO}$ , la membrane dense est un matériau de structure cristalline de type pérovskite  $\text{ABO}_3$ ,  $\text{AA'BB'O}_6$  (A,A': lanthanide et/ou actinide; B, B': métaux de transition), Brown - millerite et / ou pyrochlore. Le matériau possède des propriétés de conductivité mixte et est déposé sous forme de membrane dense (compacité > 94 %), d'épaisseur comprise entre 5  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$ , préférentiellement entre 10  $\mu\text{m}$  et 300  $\mu\text{m}$ ) sur un support poreux de même composition chimique ou de composition chimique différente. Le fait de maîtriser une structure/microstructure (épaisseur, compacité, taille des grains, porosité résiduelle) de la membrane dense (conducteur mixte) avec un gradient continu de composition par remplissage total ou partiel d'un gradient continu de porosité superficielle contrôlé du support doit permettre :

De favoriser les compatibilités physique et chimique entre ledit support poreux et la membrane conductrice mixte dense et d'améliorer ainsi la cohésion de l'interface entre ces deux matériaux,

5 D'accroître le flux d'oxygène produit, ce dernier étant selon la loi de Wagner inversement proportionnel, pour un domaine de travail donné, à l'épaisseur de la membrane dense,

De favoriser la diffusion, la dissociation et la recombinaison de l'oxygène dans tout l'édifice en trois dimensions de la structure poreuse du support si ce dernier est de même composition chimique que la membrane,

10 D'améliorer la tenue mécanique du réacteur membranaire essentiellement grâce aux propriétés mécaniques du support.

La membrane céramique conductrice mixte pour la réaction de réformage du méthane doit présenter des performances améliorées en terme de flux d'oxygène par unité de surface, d'abaissement de la température de travail, de durée de vie, 15 de vieillissement (dégradation) et de tenue mécanique sous milieu réducteur par rapport à un système auto - supporté.

Dans cette application, le réformage, un catalyseur est déposé en surface de la membrane dense mince présentant ou non de la surface développée et de la rugosité en surface, elle-même supportée sur un support poreux de même nature 20 ou de natures chimiques différentes.

C'est pourquoi, l'invention a pour objet, un procédé de préparation d'une composition solide de faible épaisseur, constituée essentiellement d'un matériau céramique et/ou métallique (A) présentant, au sein de ladite composition, un gradient de concentration superficielle, d'un matériau céramique et/ou métallique (B) 25 de composition chimique identique ou différente de celle du matériau (A), caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

- une étape (1), d'infiltration d'un substrat porogène poreux et d'épaisseur contrôlée, par une suspension du matériau (A) dans un solvant,
  - une étape (2), d'évaporation du solvant, pour former une structure composite porogène / matériau (A),
  - une étape (3), de déliantage,
  - une étape (4), de préfrittage ou de frittage,
- 30

- une étape (5), de remplissage total ou partiel de la porosité créée en surface du matériau (A) par le matériau (B) ou un précurseur dudit matériau (B), le cas échéant et si désiré

- une étape (5'), de traitement thermique,

5 et dans tous les cas

- une étape (6), de frittage ou de cofrittage de l'ensemble obtenu à l'une des étapes (5) ou (5').

Dans la définition du procédé objet de la présente invention, par faible épaisseur, on entend généralement une épaisseur totale comprise entre environ  
10 0,05 mm et environ 5 mm et plus particulièrement, entre environ 0,25 mm et environ 2 mm.

Dans la définition du procédé objet de la présente invention, par gradient continu de porosité superficielle contrôlé, on indique que la porosité dudit matériau varie d'une valeur tendant vers 0%, au niveau de l'une de ses faces (appelée sur-  
15 face dense), jusqu'à une valeur tendant vers environ 80% au niveau de sa face opposée (appelée face poreuse).

Par porosité superficielle, on entend la porosité à la surface du matériau (A) accessible, ou bien à un gaz, liquide ou à un fluide supercritique, par exemple à un gaz ou un mélange de gaz comme l'air ou le gaz naturel, pour le fonctionnement  
20 d'une membrane céramique conductrice purement ionique ou mixte, ou bien à un liquide, comme une suspension ou un métal fondu, pour une infiltration.

Lorsque le matériau est destiné à la fabrication d'une membrane permettant le passage d'ions oxygène en son sein, la porosité du matériau au niveau de la face dense, est de l'ordre de 0 %. Elle est inférieure ou égale à 80 % et est plus  
25 particulièrement égale à environ 60 % au niveau de la face poreuse.

Par substrat porogène poreux, on désigne un empilement poreux de particules porogènes solides ou d'un mélange de particules porogènes solides, de taille et/ou de forme et/ou de nature identique ou différente. La porosité du substrat est comprise entre environ 20 % et environ 90 % et de préférence supérieure ou égale  
30 à 30 % et inférieure ou égale à 70 % et tout particulièrement environ égale à 40 %. La porosité du substrat porogène poreux correspond aux interstices entre le ou les porogènes, que se soient des particules, des plaquettes ou des fibres. Cette poro-



sité d'empilement interconnectée, appelée aussi porosité ouverte, permet l'infiltration de la suspension céramique.

Par porogène, on désigne tout matériau susceptible d'être éliminé, par décomposition thermique ou attaque chimique lors de l'étape de déliantage préalable au frittage en laissant des pores dans le matériau obtenu à l'issue de cette étape et sans laisser de résidus. Comme porogène, on préfère utiliser les polymères existant sous forme particulaire et de forme relativement isotrope comme, par exemple, des cires de polypropylène micronisées (par exemple, PropylTex™270S ou PropylTex™325S de MICRO POWDERS, Inc.), des polyamides (par exemple ORGASOL™ de ELF-ATOCHEM), des latex, du polytétrafluoroéthylène ou des sphères de polystyrène. Comme porogènes, on utilise également des fibres de cellulose (par exemple ARBOCEL™BE600-10 de Rettenmeier), des amidons (par exemple l'amidon de maïs standard, l'amidon de blé standard SP ou la fécule de pomme de terre de ROQUETTE FRERES, amidon de riz REMYRISE™DR de REMY) ou du graphite.

Par suspension de matériau (A), on indique une suspension qui a une viscosité et un comportement rhéologique adaptés à l'infiltration dans le substrat porogène poreux, de manière à induire un gradient de remplissage des pores continu, tendant de 0% de remplissage des pores, au niveau de la face opposée à l'infiltration, jusqu'à environ 100 % au niveau de la face d'infiltration.

L'étape (1), d'infiltration est réalisée par exemple, par la technique dite du coulage en bande. La technique de coulage en bande est mise en œuvre au moyen d'un banc de coulage. Cette technique est particulièrement appropriée, lorsque l'on souhaite obtenir un matériau céramique de forme plane. On peut aussi la mettre en œuvre pour réaliser des tubes par enroulement, par exemple autour d'un mandrin, de feuilles céramiques denses et chargées en particules porogènes ou encore pour réaliser des structures ondulées par formage ou thermoformage sur une préforme.

Le gradient d'infiltration du substrat porogène poreux par la suspension, est obtenu en contrôlant la viscosité et le comportement rhéologique de cette dernière. C'est ainsi que l'augmentation de la proportion en phase organique dans la suspension de particules porogènes, diminue la porosité du substrat car elle provoque la fermeture des interstices entre les entités de porogène et rend plus difficile l'infil-

tration par la suspension de viscosité donnée. De même, l'augmentation de la viscosité de la suspension, rend également plus difficile l'infiltration du substrat poreux poreux.

5     L'étape (2), d'évaporation du solvant est si nécessaire réalisée par circulation d'un courant d'air chaud.

L'étape (3), de déliantage consiste à éliminer, par décomposition thermique ou attaque chimique, les porogènes ainsi que les différents auxiliaires organiques utilisés pour la mise en œuvre des étapes précédentes du procédé.

10     L'étape (4), de préfrittage ou de frittage consiste en un traitement thermique de consolidation et/ou de densification du matériau (A) autour de la porosité développée par le porogène. Au cours de ce traitement thermique, des phénomènes de diffusion, thermiquement activés, sont responsables de transports de matière et, par suite, de la consolidation de la structure et de la densification du matériau. Le frittage consiste généralement en un traitement thermique à une température optimale.

15     Par température optimale de frittage, on désigne la température, inférieure à la température de fusion ou de décomposition du matériau, pour laquelle la densification est maximale et la croissance des grains limitée. Dans le cas de matériaux de la famille des composés BIMEVOX, la température de frittage est comprise entre 700 et 850°C et on préférera une taille moyenne des grains après frittage, inférieure à 5  $\mu\text{m}$  et de préférence inférieure à 3  $\mu\text{m}$ .

20     Un préfrittage consiste en une simple consolidation du matériau, soit sans densification, soit avec une faible densification, à une température inférieure à la température de frittage du matériau. Le but de la consolidation est d'assurer la cohésion lors de l'étape ultérieure de remplissage de la porosité du matériau (A).

25     Les étapes (3) et (4) peuvent être réalisées au cours d'une même opération en une seule étape (3'), appelée étape de déliantage - préfrittage ou déliantage - frittage.

30     L'étape (5), de remplissage total ou partiel de la porosité créée en surface du matériau (A) par un matériau (B) ou un précurseur dudit matériau (B), peut-être réalisée par infiltration ou par imprégnation d'un liquide contenant le matériau (B) ou un précurseur dudit matériau (B), par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

d'un gaz contenant le matériau (B) ou son précurseur, ou par dépôt en phase supercritique d'un fluide contenant le matériau (B) ou son précurseur.

On entend par précurseur du matériau (B), un composé (molécule organique, organométallique, sel...) permettant d'obtenir le matériau (B) après un traitement thermique.

L'étape (5), de remplissage total ou partiel de la porosité, peut comprendre l'évaporation d'un solvant.

L'étape (6), de frittage ou de cofrittage de l'ensemble matériau (A) + matériau (B), consiste en un traitement thermique de consolidation et de densification du matériau (B), voire de densification du matériau (A) préfritté. Cette étape peut aussi permettre à un précurseur du matériau (B) de se décomposer pour former le matériau (B).

Dans tous les cas, ce traitement thermique est effectué à une température inférieure ou égale à la température de frittage du matériau (A). Cette étape permet également d'assurer une bonne cohésion de l'interface entre les matériaux (A) et (B). Cette étape peut aussi comprendre un déliantage, par décomposition thermique ou attaque chimique, pour éliminer les différents auxiliaires organiques utilisés pour le remplissage total ou partiel de la porosité créée en surface du matériau (A) par le matériau (B) ou un précurseur dudit matériau (B).

Selon une première variante du procédé tel que défini précédemment, la structure composite (S) issue de l'étape (2), subit une étape (2'), de découpe en éléments de structure (s). Les éléments (s) obtenus sont de préférence de forme, et de dimensions identiques.

Lorsque l'on veut préparer soit un électrolyte solide, soit une membrane conducteur mixte supportée, deux éléments ( $s_1$ ) et ( $s_2$ ) obtenus à l'étape (2') peuvent être empilés tête-bêche, leur face dense étant adjacentes, pour former un ensemble (H), qui est ensuite thermocomprimé puis est soumis aux étapes (3) et (4), ou à l'étape (3'), puis aux étapes (5) et (6) du procédé tel que défini précédemment.

Dans ce cas, les dimensions de la matrice de thermocompression de l'ensemble (H) peuvent être adaptées aux dimensions des éléments s, ( $s_1$ ) et ( $s_2$ ).

L'opération de thermocompression de l'ensemble (H), consiste généralement en un pressage sous une pression d'environ 50 MPa. pendant 5 à 10 minu-

tes, à une température supérieure à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de la phase organique mise en œuvre, comprenant le liant et le plastifiant. Elle est généralement inférieure à 100°C.

5 Selon un premier aspect particulier du procédé objet de la présente invention, celui-ci, comprend une étape préalable (p) de préparation du substrat porogène poreux. Cette préparation comprend plus particulièrement :

- Une étape ( $p_a$ ), de préparation d'une suspension d'un ou plusieurs porogènes solides dans un solvant, en présence si nécessaire, de liants, de plastifiants et/ou de dispersants et avec ajout le cas échéant et si désiré, à ladite suspension,  
10 d'une faible proportion de particules céramiques et / ou métalliques ou de précurseurs d'un matériau céramique et / ou métallique ;

- Une étape ( $p_b$ ), de coulage de ladite suspension formée à l'étape ( $p_a$ ), sur une surface plane, et

- Une étape ( $p_c$ ), d'évaporation dudit solvant.

15 Comme solvant, on choisit un liquide inerte vis-à-vis des porogènes et notamment un liquide dans lequel les porogènes sont insolubles.

Il s'agit généralement d'un solvant organique, par exemple du méthanol, de l'éthanol, de l'isopropanol ou du butanol, de méthyl éthyl cétone (MEK), d'un mélange éthanol + MEK ou de trichloréthylène.

20 Comme dispersant, on choisit un composé ou un mélange de composés conduisant à la répulsion électrostatique et/ou stérique des porogènes, que ce soient des particules, des fibres ou des plaquettes, dans le solvant. On choisit de préférence un composé ou un mélange de composés de la famille des esters phosphoriques, comme le BEYCOSTAT™ A259 ou des esters fluoroalkylés ou les  
25 éthoxylates d'alkyle.

Comme liant, on choisit un composé ou un mélange de composés, chimiquement compatible avec les autres constituants de la suspension et du matériau céramique éventuellement présent. On choisit de préférence, un composé ayant une faible température de transition vitreuse  $T_g$ . On choisit plus particulièrement un  
30 composé soluble dans le solvant choisi. Parmi les composés ou mélanges de composés disponibles dans le commerce, il y a les polyacryliques tels que les DEGALAN™ ou les polyvinyliques tels que les polyvinylbutyrals.

Comme plastifiant, on choisit un composé ou un mélange de composés disponibles dans le commerce et connus comme possédant cette propriété, tel que des phtalates, comme le phtalate de dibutyle ou le phtalate de butyle et de benzyle ou bien les polyéthylèneglycols. On choisit plus particulièrement un composé soluble dans le solvant choisi.

Comme support de coulage, on choisit généralement une surface en verre, un acier inoxydable ou un film plastique tel que par exemple, un film en Mylar™ ou en polypropylène.

L'ajout d'un agent liant et /ou d'un agent plastifiant, en faible proportion, dans la suspension de porogène, permet d'obtenir un substrat polymère poreux flexible et manipulable après évaporation du solvant et ne se détériorant pas lors de l'infiltration de la suspension de matériau (A). Ces composés forment un pontage entre les porogènes.

De façon générale, les constituants de la suspension préparée à l'étape (p<sub>a</sub>) sont choisis, pour qu'après évaporation du solvant, le substrat porogène formé n'adhère pas au support sur lequel est réalisé le coulage de ladite suspension et qu'il ne se fissure pas.

Si nécessaire, l'étape (p<sub>b</sub>) est précédée d'une étape (p<sub>d</sub>), de désagglomération des particules porogènes dans ladite suspension formée à l'étape (p<sub>a</sub>), ladite étape (p<sub>d</sub>) étant éventuellement suivie d'une étape (p<sub>e</sub>), de désaération de ladite suspension.

L'étape (p<sub>d</sub>) consiste généralement en la rupture des agglomérats par une action mécanique comme le broyage, par exemple par attrition ou avec des ultrasons.

L'étape (p<sub>e</sub>) consiste généralement en l'élimination des bulles d'air présentes dans la suspension, par exemple par application d'un vide, par rotation en jarre ou par tamisage.

L'étape (p<sub>b</sub>) est réalisée par la technique dite du coulage en bande. Cette technique est particulièrement appropriée, lorsque l'on souhaite obtenir un matériau céramique de forme plane et de faible épaisseur. On peut aussi la mettre en œuvre pour réaliser des tubes par enroulement, par exemple autour d'un mandrin, de feuilles céramiques denses et chargées de particules porogènes ou pour réali-

ser des structures de forme, par exemple ondulées, par formage ou thermoformage sur une préforme.

La technique de coulage en bande est mise en œuvre avec un banc de coulage. Un tel dispositif est disponible dans le commerce.

5 Selon un deuxième aspect particulier du procédé objet de la présente invention, celui-ci comprend une étape préalable (q) de préparation d'une suspension d'un matériau (A) dans un solvant, avec éventuellement l'ajout de particules porogènes.

Cette préparation comprend plus particulièrement :

10 - une étape (q<sub>a</sub>), de préparation d'une suspension de particules de matériau (A) et éventuellement de particules porogènes dans un solvant, en présence d'un dispersant ;

- une étape (q<sub>b</sub>), d'addition dans la suspension préparée à l'étape (q<sub>a</sub>), d'un liant et d'un plastifiant et éventuellement d'un agent mouillant.

15 Comme solvant, on choisit un liquide permettant la solubilisation des auxiliaires organiques de mise en œuvre, comme les agents dispersants, les liants ou les plastifiants. Il s'agit généralement, d'un solvant organique par exemple du méthanol, de l'éthanol, de l'isopropanol ou du butanol, de méthyl éthyl cétone (MEK), d'un mélange éthanol + MEK ou de trichloréthylène.

20 Comme dispersant, on choisit un composé ou un mélange de composés, chimiquement compatible avec les autres constituants de la suspension et du matériau (A). On choisit de préférence un composé ou un mélange de composés de la famille des esters phosphoriques, comme le BEYCOSTAT™ A259, des esters fluoroalkylés ou des éthoxylates d'alkyles.

25 Comme liant, on choisit un composé ou un mélange de composés chimiquement compatible avec les autres constituants de la suspension et du matériau (A). On choisit de préférence, un composé ayant une faible température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>). On choisit plus particulièrement un composé soluble dans le solvant choisi. Parmi les composés ou mélanges de composés disponibles dans le commerce, il y a les polyacryliques, tels que les DEGALAN™ ou les polyvinyliques, 30 tels que les polyvinylbutyrals.

Comme plastifiant, on choisit un composé ou un mélange de composés disponibles dans le commerce et connus comme possédant cette propriété, tel que

des phtalates, comme le phtalate de dibutyle ou le phtatate de butyle et de benzyle ou encore les polyéthylèneglycols. On choisit plus particulièrement un composé soluble dans le solvant choisi.

Comme agent mouillant, on choisit un composé ou un mélange de composés disponibles dans le commerce et connus comme possédant cette propriété, tels que par exemple, les polymères fluoroalkylés.

Cette préparation peut comprendre une étape (q<sub>c</sub>), de désagglomération, de la suspension formée à l'étape (q<sub>a</sub>), avant qu'elle soit soumise à l'étape (q<sub>b</sub>).

L'étape (q<sub>c</sub>) consiste généralement en la rupture des agglomérats par une action mécanique comme le broyage, par exemple par attrition ou par des ultrasons.

Pour une bonne mise en œuvre du procédé objet de la présente invention, on préfère que la poudre de matériau (A), dont on prépare la suspension à l'étape q<sub>a</sub>, consiste en des particules de forme équiaxe avec une distribution en taille serrée, centrée autour d'une valeur moyenne comprise entre 0,1  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  de préférence entre 0,2  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ .

Cette préparation peut aussi comprendre une étape (q<sub>d</sub>), de désaération de la suspension issue de l'étape (q<sub>b</sub>).

L'étape (q<sub>d</sub>) consiste généralement en l'élimination des bulles d'air présentes dans la suspension par exemple par application d'un vide, par rotation en jarre ou par tamisage.

Selon un troisième aspect particulier du procédé objet de la présente invention, celui-ci comprend une étape préalable (r), de préparation d'une suspension d'un matériau (B) ou d'un précurseur dudit matériau (B), dans un solvant, avec éventuellement l'ajout de particules porogènes.

Cette préparation comprend plus particulièrement :

- une étape (r<sub>a</sub>), de préparation d'une suspension de particules solides dans un solvant, en présence d'un dispersant ;
- une étape (r<sub>b</sub>), d'addition dans la suspension préparée à l'étape (r<sub>a</sub>), d'un liant et d'un plastifiant et éventuellement d'un agent mouillant.

Comme solvant, on choisit un liquide permettant la solubilisation des auxiliaires organiques de mise en œuvre, comme les agents dispersants, les liants ou les plastifiants. Il s'agit généralement d'un solvant organique par exemple du méthanol,

de l'éthanol, de l'isopropanol ou du butanol, de méthyl éthyl cétone (MEK), d'un mélange éthanol + MEK ou de trichloréthylène.

Comme dispersant, on choisit un composé ou un mélange de composés, chimiquement compatible avec les autres constituants de la suspension et du ma-  
5     tériau (B) ou de son précurseur.

On choisit de préférence un composé ou un mélange de composés de la famille des esters phosphoriques, comme le BEYCOSTAT™ A259, des esters fluoroalkylés ou des éthoxylates d'alkyles.

Comme liant, on choisit un composé ou un mélange de composés chimi-  
10     quement compatible avec les autres constituants de la suspension et du matériau (B). On choisit de préférence, un composé ayant une faible température de transition vitreuse  $T_g$ ). On choisit plus particulièrement un composé soluble dans le solvant choisi. Parmi les composés ou mélanges de composés disponibles dans le commerce, il y a les polyacryliques, tels que les DEGALAN™ ou les polyvinyliques,  
15     tels que les polyvinylbutyrals.

Comme plastifiant, on choisit un composé ou un mélange de composés disponibles dans le commerce et connus comme possédant cette propriété, tel que des phtalates, comme le phtalate de dibutyle ou le phtalate de butyle et de benzyle ou encore les polyéthylèneglycols. On choisit plus particulièrement un composé so-  
20     luble dans le solvant choisi.

Comme agent mouillant, on choisit un composé ou un mélange de composés disponibles dans le commerce et connus comme possédant cette propriété, tel que les polymères fluoroalkylés.

Cette préparation peut comprendre une étape ( $r_c$ ) de désagglomération, de  
25     la suspension préparée à l'étape ( $r_a$ ), avant qu'elle soit soumise à l'étape ( $r_b$ ).

Cette étape de désagglomération consiste généralement en la rupture des agglomérats par une action mécanique comme le broyage, par exemple par attrition ou par des ultrasons.

Pour une bonne mise en œuvre du procédé objet de la présente invention,  
30     on préfère que le matériau (B) ou son précurseur, dont on prépare la suspension à l'étape ( $r_a$ ), consiste en une poudre et plus particulièrement en une poudre de particules de forme équiaxe, avec une distribution en taille serrée, centrée autour



d'une valeur moyenne comprise entre 0,1  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 0,2  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ .

Cette préparation peut aussi comprendre une étape ( $r_d$ ), de désaération de la suspension issue de l'étape ( $r_b$ ).

5 Selon un quatrième aspect particulier du procédé objet de la présente invention les matériaux (A) et (B) de compositions chimiques identiques ou différentes mis en œuvre, sont des matériaux métalliques. Le procédé ainsi mis en œuvre permet alors d'obtenir plus particulièrement des mousses métalliques de haute qualité.

10 Les matériaux métalliques sont principalement les métaux nobles tels que le platine, le palladium, l'or ou le rhodium, les métaux de transition tels que par exemple le nickel, le chrome, le manganèse, le tungstène, le vanadium, ou le niobium. Il peut aussi s'agir d'alliages de métaux.

15 Selon un cinquième aspect particulier du procédé objet de la présente invention, au moins un des matériaux (A) et (B) de compositions chimiques identiques ou différentes, est choisi parmi les oxydes céramiques dopés qui, à la température d'utilisation, sont sous forme d'un réseau cristallin présentant des lacunes en ions oxydes et plus particulièrement sous forme de phase cubique, de phase fluorite, de phase pérovskite, de type Aurivillius, de phase Brown - Millerite ou de phase pyrochlore. Comme exemples d'oxydes céramiques dopés, il y a :

(a) - Les oxydes de formule (I) :



25 dans laquelle M représente au moins un atome trivalent ou tétravalent principalement choisi parmi, le bismuth (Bi), le cérium (Ce), le zirconium (Zr), le thorium (Th), le gallium (Ga) ou l'hafnium (Hf), a et b sont tels que la structure  $M_aO_b$  est électriquement neutre, R représente au moins un atome divalent ou trivalent choisi principalement parmi le magnésium (Mg), le calcium (Ca) ou le baryum (Ba), le strontium (Sr), le gadolinium (Gd), le scandium (Sc), l'ytterbium (Yb), l'yttrium (Y), le samarium (Sm) l'erbium (Er), l'indium (In), le niobium (Nb) ou le lanthane (La), c et d sont tels que la structure  $R_cO_d$  est électriquement neutre, x est généralement compris entre 0,05 et 0,30 et plus particulièrement, entre 0,075 et 0,15.

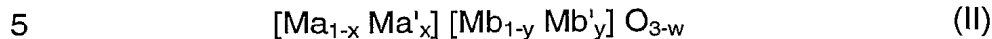
30 Comme exemples d'oxyde de formule (I), il y a les zircones, les gallates ou les oxydes de cérium stabilisés comme :

- La zircone stabilisée de formule (Ia) :



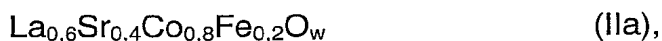
dans laquelle x est compris entre 0,05 et 0,15.

(b) - Les matériaux pérovskites, de formule (II) :



dans laquelle, Ma et Ma', identiques ou différents, sont choisis dans les familles des alcalino terreux, des lanthanides et des actinides et plus particulièrement parmi La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, ou les Mg, Ca, Sr ou Ba, Mb et Mb', identiques ou différents, représentent un ou plusieurs atomes choisis parmi les métaux de transition, et plus particulièrement parmi Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ou Ga, x et y, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 0 et inférieurs ou égaux à 1 et w est tel que la structure en cause est électriquement neutre.

Comme exemples d'oxyde de formule (II), il y a l'oxyde de lanthane et de nickel ( $\text{LaNiO}_3$ ), les manganites - lanthane - calcium ( $\text{Ca}_u\text{La}_v\text{MnO}_w$ ), les manganites - lanthane - strontium ( $\text{La}_u\text{Sr}_v\text{MnO}_w$ ), les cobaltites - lanthane - strontium ( $\text{La}_u\text{Sr}_v\text{CoO}_w$ ), les cobaltites - lanthane - calcium ( $\text{Ca}_u\text{La}_v\text{CoO}_w$ ), les cobaltites - gadolinium - strontium ( $\text{Gd}_u\text{Sr}_v\text{CoO}_w$ ), les chromites - lanthane - strontium ( $\text{La}_u\text{Sr}_v\text{CrO}_w$ ), les ferrites - lanthane - strontium ( $\text{La}_u\text{Sr}_v\text{FeO}_w$ ), les ferrites dopés - lanthane - strontium - métal de transition ( $\text{La}_u\text{Sr}_v\text{Fe}_c\text{Mb}'_d\text{O}_w$ ), telles que les ferrocobaltites - lanthane - strontium ( $\text{La}_u\text{Sr}_v\text{Co}_d\text{Fe}_c\text{O}_w$ ), composés pour lesquels les sommes u + v et c + d sont égales à 1 et w est tel que la structure en cause est électriquement neutre. Il y a plus particulièrement un composé de formule (IIa) :



dans laquelle w est tel que la structure de formule (IIa), est électriquement neutre.

(c) - Les matériaux de la famille des Brown - Millerites de formule (III) :

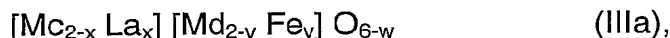


dans laquelle, Mc représente un métal ou un mélange de métaux de la famille des composés alcalino -terreux, Mg, Ca, Sr ou Ba, Mc', représente un métal ou un mélange de métaux de la famille des lanthanides et des actinides et plus particulièrement parmi La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu ou Y ; Md représente un métal ou un mélange de métaux de la famille des métaux de transi-

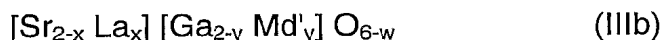
tion 3d et les métaux du groupes 13, et Md' représente un métal ou un mélange de métaux de la famille des métaux de transition 3d, des métaux du groupes 13, les métaux de la famille des lanthanides ou des actinides, x et y sont supérieurs ou égaux à 0 et inférieurs ou égaux à 2 et w est tel que la structure en cause est électriquement neutre. Parmi les métaux du groupe 13, on préfère pour Md, et Md', l'aluminium (Al), le gallium (Ga) ou l'indium (In).

Parmi les métaux de transition, on préfère pour Md et Md', le cobalt (Co) le titane (Ti), le vanadium (V) le chrome (Cr) le manganèse (Mn), le zinc (Zn), le nickel (Ni) ou le fer (Fe).

Comme composés de formule (III), il y a plus particulièrement les composés de formule (IIIa) :



les composés de formule (IIIb) :



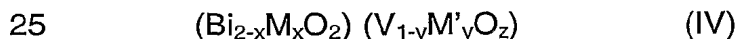
et plus particulièrement les composés de formules (IIIc) :



comme par exemple,

$\text{Sr}_{1,4} \text{La}_{0,6} \text{Ga Fe O}_{5,3}$ ,  $\text{Sr}_{1,6} \text{La}_{0,4} \text{Ga}_{1,2} \text{Fe}_{0,8} \text{O}_{5,3}$ ,  $\text{Sr}_{1,6} \text{La}_{0,4} \text{Ga Fe O}_{5,2}$ ,  
 $\text{Sr}_{1,6} \text{La}_{0,4} \text{Ga}_{0,8} \text{Fe}_{1,2} \text{O}_{5,2}$ ,  $\text{Sr}_{1,6} \text{La}_{0,4} \text{Ga}_{0,6} \text{Fe}_{1,4} \text{O}_{5,2}$ ,  $\text{Sr}_{1,6} \text{La}_{0,4} \text{Ga}_{0,4} \text{Fe}_{1,6} \text{O}_{5,2}$ ,  
 $\text{Sr}_{1,6} \text{La}_{0,4} \text{Ga}_{0,2} \text{Fe}_{1,8} \text{O}_{5,2}$ ,  $\text{Sr}_{1,6} \text{La}_{0,4} \text{Fe}_2 \text{O}_{5,2}$ ,  $\text{Sr}_{1,7} \text{La}_{0,3} \text{Ga Fe O}_{5,15}$ ,  
 $\text{Sr}_{1,7} \text{La}_{0,3} \text{Ga}_{0,8} \text{Fe}_{1,2} \text{O}_{5,15}$ ,  $\text{Sr}_{1,7} \text{La}_{0,3} \text{Ga}_{0,6} \text{Fe}_{1,4} \text{O}_{5,15}$ ,  $\text{Sr}_{1,7} \text{La}_{0,3} \text{Ga}_{0,4} \text{Fe}_{1,6} \text{O}_{5,15}$ ,  
 $\text{Sr}_{1,7} \text{La}_{0,3} \text{Ga}_{0,2} \text{Fe}_{1,8} \text{O}_{5,15}$ ,  $\text{Sr}_{1,8} \text{La}_{0,2} \text{Ga Fe O}_{5,1}$ ,  $\text{Sr}_{1,8} \text{La}_{0,2} \text{Ga}_{0,4} \text{Fe}_{1,6} \text{O}_{5,1}$  et  
 $\text{Sr}_{1,8} \text{La}_{0,2} \text{Ga}_{0,2} \text{Fe}_{1,8} \text{O}_{5,1}$ .

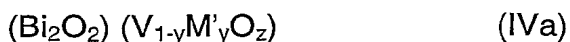
(d) - Les composés de la famille de BIMEVOX, de formule (IV) :



dans laquelle M représente un ou plusieurs métaux de substitution du bismuth, choisi(s) parmi ceux ayant un nombre d'oxydation inférieur ou égal à 3, M' représente un ou plusieurs éléments de substitution du vanadium choisi(s) parmi ceux ayant un nombre d'oxydation inférieur, égal ou supérieur à 5, les valeurs limites de x, y et donc z étant dépendants de la nature des éléments de substitution M et M'.

Comme exemples d'oxyde de formule (IV), il y a :

- Les composés de formule (IVa) :



correspondant à la formule (IV) dans laquelle x est égal à 0 et y est différent de 0 et M' est avantageusement sélectionné parmi les métaux alcalins, alcalino-terreux, les métaux de transition, ou encore les éléments des groupes III à V de la classification périodique, ou parmi les terres rares.

5 Quand M' représente un métal de transition il s'agit plus particulièrement du zinc (Zn), du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du fer (Fe), du manganèse (Mn) ou du cadmium (Cd).

Quand M' est un métal alcalino-terreux, il s'agit notamment du calcium (Ca), du strontium (Sr) ou du baryum (Ba).

10 Cependant M' peut aussi représenter un métal ayant un degré d'oxydation égal à 3, tel que l'antimoine (Sb), l'indium (In) ou l'aluminium (Al), un métal ayant un degré d'oxydation égal à 4, tel que le titane (Ti), l'étain (Sn) ou le ruthénium (Ru) ou un élément de substitution de degré d'oxydation égal à 5 tel que le niobium (Nb), le tantale (Ta) ou le phosphore (P).

15 M' peut aussi représenter un métal alcalin comme le sodium (Na) ou peut représenter le plomb (Pb) au degré d'oxydation 2.

Comme exemples de composés de formule (IVa) il y a plus particulièrement  $\text{Bi}_2\text{V}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{5,35}$  (appelé BICOVOX 10) ou  $\text{Bi}_2\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{5,35}$  (appelé BICUVOX 10)

- Les composés de formule (IVb) :

20  $(\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2)(\text{VO}_z)$  (IVb)

correspondant à la formule (IV) dans laquelle y est égal à 0 et x est différent de 0, M est tel que défini ci-dessus et est plus particulièrement choisi parmi les terres rares tel que le lanthane.

25 On peut encore citer parmi les composés de formule (IV), ceux dans lesquels l'atome d'oxygène est partiellement substitué par du fluor ou bien ceux comportant des substitutions mixtes du bismuth et du vanadium. Comme composition de ce type, il y a par exemple les composés de formule (IVc) :

-  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{O}_2)(\text{V}_{1-y}\text{Mo}_y\text{O}_z)$

30 De manière générale, lorsque le matériau céramique utilisé est une poudre de composé de la famille des pérovskites, Brown - millérite, pyrochlore ou BIMEVOX, la granulométrie moyenne est comprise entre 0,2 et 50 microns.

Selon un mode particulier de la présente invention, les deux matériaux sont choisis parmi les oxydes de céramiques dopés tels que définis précédemment et

tout particulièrement parmi les composés de formule (I), (II), (III), (Ia), (IIa), (IIIa), (IIIb) ou (IIIc) telles que définies précédemment.

Selon un autre mode particulier de la présente invention, les matériaux A et B, sont de compositions chimiques différentes. Dans ce cas, à la température d'utilisation, ils se présentent sous la forme de réseaux cristallins soit identiques, soit différents.

Selon un autre mode particulier de la présente invention, les matériaux (A) et (B) ont la même composition chimique, La composition solide résultant du procédé décrit dans la présente demande de brevet se distingue de celles de l'état de la technique par sa microstructure différente, caractéristique du procédé utilisé.

L'invention a aussi pour objet le procédé et sa variante tels que définis précédemment, caractérisé en ce que le matériau (B) est choisi parmi les carbures ou les nitrures comme le carbure de silicium, SiC ou le nitrure de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, les SiAlON, l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> les silicates d'aluminium et leurs dérivés comme la mullite (2SiO<sub>2</sub>.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou la cordiérite (Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>), la magnésie (MgO), les phosphates de calcium et ses dérivés comme l'hydroxy apatite [Ca<sub>4</sub> (CaF) (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], le phosphate tricalcique [Ca<sub>3</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], les oxydes céramiques non dopés tels que la zircone (ZrO<sub>2</sub>) ou la cérine (CeO<sub>2</sub>).

Le procédé tel que décrit ci-dessus, est par exemple mis en œuvre pour préparer une membrane constituée d'un matériau poreux (B) supportant un matériau céramique conducteur mixte dense (A) de composition chimique différente.

Selon un autre aspect de la présente invention, celle-ci a pour objet un matériau céramique et/ou métallique obtenu par le procédé tel que défini précédemment ainsi qu'un électrolyte solide ou un conducteur mixte ionique - électronique obtenu par la variante dudit procédé telle que définie précédemment.

L'invention a aussi pour objet une cellule électrochimique comprenant l'électrolyte solide, tel que défini ci-dessus ainsi qu'une membrane céramique conductrice mixte ionique - électronique, comprenant un conducteur mixte ionique - électronique tel que défini ci-dessus.

L'invention a aussi pour objet, une membrane céramique conductrice mixte ionique - électronique comprenant un matériau (A), choisi parmi :

(i) - Les oxydes de formule (I) :



dans laquelle M représente au moins un atome trivalent ou tétravalent principalement choisi parmi, le bismuth (Bi), le cérium (Ce), le zirconium (Zr), le thorium (Th), le gallium (Ga) ou l'hafnium (Hf), a et b sont tels que la structure  $M_aO_b$  est électriquement neutre, R représente au moins un atome divalent ou trivalent choisi principalement parmi le magnésium (Mg), le calcium (Ca) ou le baryum (Ba), le strontium (Sr), le gadolinium (Gd), le scandium (Sc), l'ytterbium (Yb), l'yttrium (Y), le samarium (Sm) l'erbium (Er), l'indium (In), le niobium (Nb) ou le lanthane (La), c et d sont tels que la structure  $R_cO_d$  est électriquement neutre, x est généralement compris entre 0,05 et 0,30 et plus particulièrement, entre 0,075 et 0,15 et plus particulièrement les zircons stabilisées de formule (Ia) :



dans laquelle x est compris entre 0,05 et 0,15;

(ii) - Les matériaux pérovskites, de formule (II) :



dans laquelle, Ma et Ma', identiques ou différents, sont choisis dans les familles des alcalino-terreux, des lanthanides et des actinides et plus particulièrement parmi La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, ou les Mg, Ca, Sr ou Ba, Mb et Mb', identiques ou différents, représentent un ou plusieurs atomes choisis parmi les métaux de transition, et plus particulièrement parmi Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ou Ga, x et y, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 0 et inférieurs ou égaux à 1 et w est tel que la structure en cause est électriquement neutre et plus particulièrement les composés de formule (IIa) :



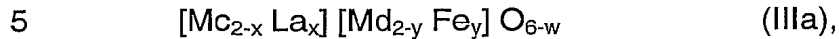
dans laquelle w est tel que la structure de formule (IIa), est électriquement neutre, ou :

(iii) - Les matériaux de la famille des Brown - Millerites de formule (III) :

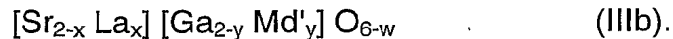


dans laquelle, Mc représente un métal ou un mélange de métaux de la famille des composés alcalino-terreux, Mg, Ca, Sr ou Ba, Mc', représente un métal ou un mélange de métaux de la famille des lanthanides et des actinides et plus particulièrement parmi La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu ou Y ; Md représente un métal ou un mélange de métaux, de la famille des métaux de transition 3d ou des métaux du groupe 13 et Md' représente un métal ou un mélange de

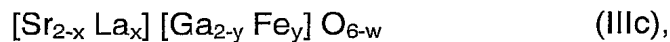
métaux, de la famille des métaux de transition 3d, des métaux du groupes 13, des lanthanides ou des actinides, x et y, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 0 et inférieurs ou égaux à 2 et w est tel que la structure en cause est électriquement neutre et plus particulièrement les matériaux de formule (IIIa) :



ou de formule (IIIb) :



ou de formule (IIIc) :



- 10 et constituant une phase dense, supportée par un matériau (B) choisi parmi les carbures ou les nitrures comme le carbure de silicium SiC ou le nitrure de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, les SiAlON, l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les silicates d'aluminium et leurs dérivés comme la mullite (2SiO<sub>2</sub>.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou la cordiérite (Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>), la magnésie (MgO), les phosphates de calcium et leurs dérivés comme l'hydroxy apatite [Ca<sub>4</sub> (CaF)
- 15 (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], le phosphate tricalcique [Ca<sub>3</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], les oxydes céramiques non dopés tels que la zircone (ZrO<sub>2</sub>) ou la cérine (CeO<sub>2</sub>), et constituant un support poreux.

Cette membrane est de préférence préparée par le procédé tel que défini précédemment.

- La membrane telle que définie ci-dessus peut comprendre en outre un catalyseur de réformage, appliqué sur la face externe de la phase dense de matériau
- 20 (A).

- Selon un autre aspect de la présente invention, celle-ci a pour objet, l'utilisation de l'électrolyte solide obtenu par la variante du procédé telle que définie précédemment, pour extraire l'oxygène d'un mélange gazeux en contenant ou pour
- 25 analyser la présence d'oxygène dans une atmosphère gazeuse. On peut citer en particulier l'utilisation de l'électrolyte solide obtenu par la variante du procédé telle que définie précédemment, soit pour produire de l'oxygène ultra – pur sous pression ou non, soit, pour, dans les applications nécessitant des atmosphères sans oxygène ou à faible teneur en oxygène, telle que l'industrie des composants électroniques ou l'industrie alimentaire, éliminer ou réduire la teneur en oxygène de la-
- 30 dite atmosphère, ladite atmosphère gazeuse se trouvant au dessus d'un solide ou d'un liquide.

C'est pourquoi l'invention a aussi pour objet un procédé de préparation d'oxygène ultra - pur consistant en la séparation de l'oxygène de l'air par conduction ionique à travers une cellule électrochimique telle que définie précédemment et un procédé de réduction voire d'élimination de l'oxygène d'une atmosphère gazeuse dans laquelle sont effectuées des applications nécessitant des atmosphères  
5 sans ou à faible teneur en oxygène, consistant en la séparation de l'oxygène de ladite atmosphère, par conduction ionique à travers une cellule électrochimique telle que définie précédemment.

On peut aussi utiliser une membrane céramique conductrice ionique telle  
10 que définie ci-dessus, pour produire de l'oxygène qui est directement mis en œuvre dans une réaction chimique, notamment avec l'hydrogène pour produire de l'énergie électrique, par exemple dans une pile à combustible solide de type SOFC.

C'est pourquoi l'invention a aussi pour objet un procédé de production d'énergie thermique et électrique au sein d'une pile à combustible solide, par réaction de l'oxygène et de l'hydrogène, caractérisé en ce que ledit oxygène est obtenu  
15 en le séparant de l'air, par conduction ionique à travers une membrane céramique et plus particulièrement à travers une membrane céramique supportée, soit sur l'anode (côté fuel) soit sur la cathode (côté air), telle que définie précédemment.

Selon un autre aspect de la présente invention, celle-ci a pour objet l'utilisation d'une membrane céramique conductrice mixte supportée sur un support poreux de composition chimique identique ou différente de la membrane dense en qualité de réacteur membranaire catalytique dans un procédé de production de gaz de synthèse par réaction catalytique du gaz naturel, éventuellement de vapeur d'eau et d'oxygène, caractérisé en ce que ledit oxygène est obtenu en le séparant  
20 de l'air, par conduction mixte ionique - électronique à travers la membrane céramique dense telle que définie précédemment.

Un autre aspect de l'invention a pour objet l'utilisation de l'objet décrit précédemment dans un procédé de production d'oxygène ultra - pur, caractérisé en ce que ledit oxygène est séparé de l'air, par conduction mixte ionique - électronique, à  
30 travers une membrane céramique supportée telle que définie précédemment.

Un autre aspect de l'invention a pour objet l'utilisation de une membrane céramique supportée telle que définie précédemment. dans un procédé industriel de synthèse d'un composé organique à partir de molécules hydrocarbonées compre-



nant au moins une étape d'oxydation catalytique ou non mettant en œuvre de l'oxygène gazeux, caractérisé en ce que ledit oxygène est obtenu en le séparant de l'air, par conduction mixte ionique - électronique, à travers une membrane céramique, telle que définie précédemment.

5 Dans tous les cas de figure de réacteur catalytique membranaire, un catalyseur correspondant à la réaction catalytique escomptée, par exemple une réaction de réformage, ou une réaction d'oxydation ménagée, est soit dispersé en surface de la membrane mince dense supportée, soit déposé sous forme de poudre soit extrudé en contact direct avec le système membranaire.

10 L'invention a enfin pour objet l'utilisation d'une composition obtenue par le procédé tel que défini précédemment, pour préparer des membranes de filtration des gaz ou des liquides, des jonctions céramiques / métal, des biomatériaux ou des capteurs. Dans cette composition constituée de trois phases, le matériau (A), le matériau (B) et une porosité, la concentration de chacune des phases varie de  
15 façon continue d'une face à l'autre de l'objet suivant un gradient continu et contrôlé.

Comme matériau membranaire céramique "dense" A et matériau "support poreux" B utilisés dans ces applications il y a par exemple pour le matériau (B) soit les carbures ou les nitrures comme le carbure de silicium, SiC ou le nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , soit l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  les silicates d'aluminium et leurs dérivés comme la mullite ( $2\text{SiO}_2.3\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{SiAlON}$  ou la cordiérite ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ), la magnésie ( $\text{MgO}$ ),  
20 soit les phosphates de calcium et ses dérivés comme l'hydroxy apatite  $[\text{Ca}_4(\text{CaF})(\text{PO}_4)_3]$ , le phosphate tricalcique  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ , soit les oxydes céramiques non dopés tels que la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) ou la cérine ( $\text{CeO}_2$ ), soit un mélange d'un ou plusieurs de ces composés. Le matériau membranaire céramique "dense" A, dans les  
25 applications décrites précédemment, est soit un conducteur purement ionique, soit un conducteur mixte électronique-ionique de phase cubique, de phase fluorite, de phase pérovskite, de phase Brown-Millérite, de famille dite d'Aurivillius ou de phase pyrochlore. Les figures jointes à cet exposé illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

30 **La Figure 1** regroupe les différentes étapes du procédé d'élaboration d'une membrane céramique constituée principalement d'un matériau (A) de faible épaisseur présentant un gradient de concentration superficielle d'un matériau (B).

**La Figure 2** illustre le procédé de préparation d'une membrane céramique constituée principalement d'un matériau (A) de faible épaisseur présentant un gradient de concentration superficielle d'un matériau (B). Les étapes sont les suivantes :

- 5           1) Réalisation d'un substrat porogène poreux par coulage en bande, sur un film plastique souple (Mylar™ par exemple), d'une suspension de particules de porogènes (solvant + porogènes + organiques),
- 2) Evaporation du solvant,
- 3) Infiltration du substrat porogène poreux par une suspension céramique de  
10 viscosité et de comportement rhéologique contrôlés. La viscosité et le comportement rhéologique vont fixer l'infiltration de la suspension dans le substrat porogène poreux et donc le gradient de porosité,
- 4) Evaporation du solvant,
- 5) Découpe de la bande,
- 15          6) Déliantage-frittage ou déliantage-préfrittage,
- 7) Remplissage total ou partiel de la porosité créée en surface du matériau (A) par un matériau (B) ou un précurseur du matériau (B),
- 8) déliantage et frittage ou déliantage et cofrittage de l'ensemble A+B.

**La Figure 3** est une photo obtenue par microscopie électronique à balayage, de la surface d'un substrat porogène poreux consistant en un empilement de particules micronisées de cire de polypropylène de 25µm fabriquées par Micropowder Inc.).

**La Figure 4** recense différentes photos obtenues par microscopie électronique à balayage de sections fracturées et polies de matériau (A) fritté, obtenu par  
25 infiltration d'un substrat porogène poreux par une suspension de BICOVOX.10 (matériau (A)). La suspension de BICOVOX.10 est constituée d'environ de 30 à 50 g de poudre de BICOVOX 10 (taille de grains < 1µm), de 0,2 g à 2 g de dispersant BEYCOSTAT™ A259 commercialisé en France par CECA - ATOCHEM, de 0,5 g à 5 g de liant DEGALAN™ LP 51/07, commercialisé en France par DEGUSSA -  
30 HUELS et de 0,5 g à 5 g de phtalate de dibutyle, dans un mélange méthyl éthyl cétone/éthanol de façon que le rapport volumique, matière sèche sur solvant, soit compris entre 25% et 35%. Le substrat consiste en un empilement de particules micronisées de cire de polypropylène de 25µm (Micropowder Inc.) avec une pro-

portion variable d'organiques assurant la cohésion des particules. Cet exemple illustre l'effet de la composition du substrat porogène poreux sur l'infiltration par une suspension céramique de coulage en bande. La porosité totale de la zone poreuse est estimée à 60% environ par analyse d'image.

5        **La Figure 5** est une photo obtenue par microscopie électronique à balayage, d'une section polie de l'interface entre deux matériaux céramiques A et B, du BICUVOX.10 (A) et un matériau de structure pérovskite (B) respectivement. Cette interface présente une structure du type A / A + B / B obtenue par infiltration de la porosité d'une membrane céramique du matériau (A) par une suspension du  
10        matériau (B) ; l'ensemble est alors cofritté. La membrane céramique du matériau (A) est élaborée, au préalable, par infiltration d'un substrat porogène poreux constitué de particules porogènes d'un diamètre de 10 à 15 $\mu$ m, déliantage et frittage. Le matériau (A) est dense. Le matériau (B) présente une porosité finale celui-ci étant fritté à la température de frittage du matériau (A) (700 à 800 °C) température en  
15        dessous de la température de frittage du matériau (B). On peut considérer avoir déposé une couche d'électrode poreuse B sur un support dense A.

**La Figure 6** illustre la fabrication d'éléments multicouches poreux / dense / poreux par thermocompression en cru d'un empilement de 2 bandes tête-bêche d'un matériau (A) qui sont réalisées par le procédé d'infiltration d'un substrat poro-  
20        gène poreux par une suspension du matériau céramique A. On dépose ensuite un matériau (B) dans la porosité de l'objet céramique.

## Revendications

1. Procédé de préparation d'une composition solide de faible épaisseur, constituée essentiellement d'un matériau céramique et/ou métallique (A) présentant, au sein de ladite composition, un gradient de concentration superficielle, d'un matériau céramique et/ou métallique (B) de composition chimique identique ou différente de celle du matériau (A), caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

- une étape (1), d'infiltration d'un substrat porogène poreux d'épaisseur contrôlée, par une suspension du matériau (A) dans un solvant,
- une étape (2), d'évaporation du solvant, pour former une structure composite porogène / matériau (A),
- une étape (3), de déliantage,
- une étape (4), de préfrittage ou de frittage,
- une étape (5), de remplissage total ou partiel de la porosité créée en surface du matériau (A) par le matériau (B) ou un précurseur dudit matériau (B), le cas échéant et, si désiré
- une étape (5') de traitement thermique et, dans tous les cas,
- une étape (6) de frittage ou de cofrittage de l'ensemble obtenu à l'une des étapes (5) ou (5').

2. Procédé tel que défini à la revendication 1, dans lequel les étapes (3) et (4) sont réalisées en une seule étape (3').

3. Procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel, la structure composite (S) issue de l'étape (2), subit une étape (2'), de découpe en éléments de structure (s).

4. Procédé tel que défini à la revendication 3, dans lequel les éléments (s) obtenus sont de forme, et de dimensions identiques.

5. Variante du procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 3 ou 4, dans laquelle deux éléments ( $s_1$ ) et ( $s_2$ ) obtenus à l'étape (2'), sont empilés tête-bêche, leur face dense étant adjacentes, pour former un ensemble (H), qui est ensuite thermocomprimé et est soumis aux étapes (3) et (4) ou à l'étape (3'), puis aux étapes (5) et (6).

6. Procédé et sa variante tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant une étape préalable (p), de préparation du substrat porogène poreux.

5 7. Procédé et sa variante tels que définis à la revendication 6, dans lesquels la préparation du substrat porogène poreux comprend :

- une étape (p<sub>a</sub>), de préparation d'une suspension d'un ou plusieurs porogènes solides dans un solvant, en présence si nécessaire, de liants, de plastifiants et/ou de dispersants et avec ajout si désiré, à ladite suspension, d'une faible proportion de particules céramiques et / ou métalliques ou de précurseurs d'un matériau céramique et / ou métallique,

10 - une étape (p<sub>b</sub>), de coulage de ladite suspension formée à l'étape (p<sub>a</sub>) sur une surface plane, et

- une étape (p<sub>c</sub>), d'évaporation dudit solvant.

15 8. Procédé et sa variante tels que définis à la revendication 7, dans lesquels, l'étape (p<sub>b</sub>) est précédée d'une étape (p<sub>d</sub>), de désagglomération des particules porogènes dans ladite suspension formée à l'étape (p<sub>a</sub>), ladite étape (p<sub>d</sub>), étant éventuellement suivie d'une étape (p<sub>e</sub>), de désaération de ladite suspension.

20 9. Procédé et sa variante tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant une étape préalable (q), de préparation d'une suspension d'un matériau (A) dans un solvant, avec éventuellement l'ajout de particules porogènes.

10. Procédé et sa variante tels que définis à la revendication 9, dans lesquels la préparation de la suspension comprend :

25 - une étape (q<sub>a</sub>), de préparation d'une suspension de particules de matériau (A) et éventuellement de particules porogènes dans un solvant, en présence d'un dispersant ;

- une étape (q<sub>b</sub>), d'addition dans la suspension préparée à l'étape (q<sub>a</sub>), d'un liant et d'un plastifiant.

30 11. Procédé et sa variante tels que définis à la revendication 10, dans lesquels, l'étape (q<sub>b</sub>) est précédée d'une étape (q<sub>c</sub>), de désagglomération des particules porogènes dans ladite suspension formée à l'étape (q<sub>a</sub>), et est éventuellement suivie d'une étape (q<sub>d</sub>), de désaération.

12. Procédé et sa variante tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant une étape préalable (r), de préparation d'une suspension d'un matériau (B) ou d'un précurseur dudit matériau (B), dans un solvant, avec éventuellement l'ajout de particules porogènes.

5 13. Procédé et sa variante tels que définis à la revendication 12, dans lesquels la préparation de la suspension comprend :

- une étape (r<sub>a</sub>), de préparation d'une suspension d'un matériau (B) ou d'un précurseur dudit matériau (B) et éventuellement de particules porogènes dans un solvant, en présence d'un dispersant ;

10 - une étape (r<sub>b</sub>), d'addition dans la suspension préparée à l'étape (r<sub>a</sub>), d'un liant et d'un plastifiant et éventuellement d'un agent mouillant.

14. Procédé et sa variante tels que définis à la revendication 13, dans lesquels l'étape (r<sub>b</sub>) est précédée d'une étape (r<sub>c</sub>), de désagglomération des particules de la suspension préparée à l'étape (r<sub>a</sub>), et est éventuellement suivie d'une étape (r<sub>d</sub>), de désaération.

15 15. Procédé et sa variante tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lesquels, les matériaux (A) et (B) mis en œuvre, sont des matériaux métalliques.

20 16. Procédé et sa variante tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lesquels au moins un des matériaux (A) ou (B) est choisi parmi les oxydes céramiques dopés qui, à la température d'utilisation, sont sous forme d'un réseau cristallin présentant des lacunes en ions oxydes et plus particulièrement sous forme de phase cubique, de phase fluorite, de phase pérovskite, de type Aurivillius, de phase Brown - Millérite ou de phase pyrochlore.

25 17. Procédé et sa variante tels que définis à la revendication 16, dans lesquels les oxydes céramiques dopés sont choisis parmi les oxydes de formule (I) :



30 dans laquelle M représente au moins un atome trivalent ou tétravalent principalement choisi parmi, le bismuth (Bi), le cérium (Ce), le zirconium (Zr), le thorium (Th), le gallium (Ga) ou l'hafnium (Hf), a et b sont tels que la structure M<sub>a</sub>O<sub>b</sub> est électriquement neutre, R représente au moins un atome divalent ou trivalent choisi principalement parmi le magnésium (Mg), le calcium (Ca) ou le baryum (Ba), le strontium (Sr), le gadolinium (Gd), le scandium (Sc), l'ytterbium (Yb), l'yttrium (Y), le

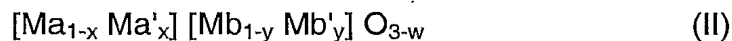
samarium (Sm) l'erbium (Er), l'indium (In), le niobium (Nb) ou le lanthane (La), c et d sont tels que la structure  $R_cO_d$  est électriquement neutre, x est généralement compris entre 0,05 et 0,30 et plus particulièrement, entre 0,075 et 0,15.

18. Procédé et sa variante tels que définis à la revendication 17, dans lesquels les oxydes céramiques dopés sont des zircones stabilisées de formule (Ia) :



dans laquelle x est compris entre 0,05 et 0,15.

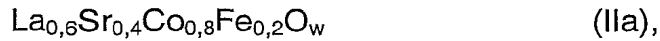
19. Procédé et sa variante tels que définis à la revendication 16, dans lesquels les oxydes céramiques dopés sont choisis parmi les matériaux pérovskites, de formule (II) :



dans laquelle, Ma et Ma', identiques ou différents, sont choisis dans les familles des alcalino-terreux, des lanthanides et des actinides et plus particulièrement parmi La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, ou les Mg, Ca, Sr ou Ba, Mb et Mb', identiques ou différents, représentent un ou plusieurs atomes choisis parmi les métaux de transition, et plus particulièrement parmi Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ou Ga, x et y, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 0 et inférieurs ou égaux à 1 et w est tel que la structure en cause est électriquement neutre.

20. Procédé et sa variante tels que définis à la revendication 19, dans lesquels les oxydes céramiques dopés sont choisis parmi l'oxyde de lanthane et de nickel ( $LaNiO_3$ ), les manganites - lanthane - calcium ( $Ca_uLa_vMnO_w$ ), les manganites - lanthane - strontium ( $La_uSr_vMnO_w$ ), les cobaltites - lanthane - strontium ( $La_uSr_vCoO_w$ ), les cobaltites - lanthane - calcium ( $Ca_uLa_vCoO_w$ ), les cobaltites - gadolinium - strontium ( $Gd_uSr_vCoO_w$ ), les chromites - lanthane - strontium ( $La_uSr_vCrO_w$ ), les ferrites - lanthane - strontium ( $La_uSr_vFeO_w$ ), les ferrites dopés - lanthane - strontium - métal de transition ( $La_uSr_vFe_cMb'_dO_w$ ), telles que les ferrocobaltites - lanthane - strontium ( $La_uSr_vCo_dFe_cO_w$ ), composés pour lesquels les sommes u + v et c + d sont égales à 1 et w est tel que la structure en cause est électriquement neutre.

21. Procédé et sa variante tels que définis à la revendication 20, dans lesquels les oxydes céramiques dopés sont choisis parmi les composés de formule (IIa) :



dans laquelle w est tel que la structure de formule (IIa), est électriquement neutre.

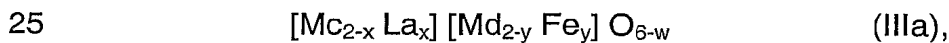
22. Procédé et sa variante tels que définis à la revendication 16, dans lesquels les oxydes céramiques dopés sont choisis parmi les matériaux de la famille des Brown - Millerites de formule (III) :



dans laquelle, Mc représente un métal ou un mélange de métaux de la famille des composés alcalino -terreux, Mg, Ca, Sr ou Ba, Mc', représente un métal ou un mélange de métaux de la famille des lanthanides et des actinides et plus particulièrement parmi La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu ou Y ; Md représente un métal ou un mélange de métaux, de la famille des métaux de transition 3d ou des métaux du groupe 13 et Md' représente un métal ou un mélange de métaux, de la famille des métaux de transition 3d, des métaux du groupes 13, des lanthanides ou des actinides, x et y, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 0 et inférieurs ou égaux à 2 et w est tel que la structure en cause est électriquement neutre.

23. Procédé et sa variante tels que définis à la revendication 22, dans lesquels Md et Md' sont choisis parmi l'aluminium (Al), le gallium (Ga), l'indium (In), le cobalt (Co) le titane (Ti), le vanadium (V) le chrome (Cr) le manganèse (Mn), le zinc (Zn), le nickel (Ni) ou le fer (Fe).

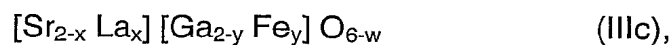
24. Procédé et sa variante tels que définis à l'une quelconque des revendications 22 ou 23, dans lesquels les oxydes céramiques dopés sont choisis parmi les matériaux de formule (IIIa) :



ou de formule (IIIb) :



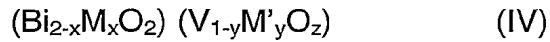
25. Procédé et sa variante tels que définis à la revendication 24, dans lesquels les oxydes céramiques dopés sont choisis parmi les matériaux de formule (IIIc) :



26. Procédé et sa variante tels que définis à la revendication 16,



dans lesquels les oxydes céramiques dopés sont choisis parmi les oxydes de formule (IV) :



5 dans laquelle M représente un ou plusieurs métaux de substitution du bismuth, choisi(s) parmi ceux ayant un nombre d'oxydation inférieur ou égal à 3, M' représente un ou plusieurs éléments de substitution du vanadium choisi(s) parmi ceux ayant un nombre d'oxydation inférieur, égal ou supérieur à 5, les valeurs limites de x, y et donc z étant dépendants de la nature des éléments de substitution M et M'.

10 27. Procédé et sa variante, dans lesquels les deux matériaux (A) et (B) sont choisis parmi les oxydes de céramiques dopés tels que définis à l'une quelconque des revendications 16 à 25 et tout particulièrement parmi les composés de formule (I), (II), (III), (Ia), (IIa), (IIIa), (IIIb) ou (IIIc).

15 28. Procédé et sa variante tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 26, dans lesquels le matériau (B) est choisi parmi les carbures ou les nitrures comme le carbure de silicium, SiC ou le nitrure de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, les SiAlON, l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> les silicates d'aluminium et leurs dérivés comme la mullite (2SiO<sub>2</sub>.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou la cordiérite (Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>), la magnésie (MgO), les phosphates de calcium et leurs dérivés comme l'hydroxy apatite [Ca<sub>4</sub> (CaF) (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], le phosphate tricalcique [Ca<sub>3</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], les oxydes céramiques non dopés tels que la zircone  
20 (ZrO<sub>2</sub>) ou la cérine (CeO<sub>2</sub>).

25 29. Matériau céramique et / ou métallique, caractérisé en ce qu'il consiste en une composition solide de faible épaisseur, constituée essentiellement d'un matériau céramique et/ou métallique (A) présentant, au sein de ladite composition, un gradient de concentration superficielle, d'un matériau céramique et/ou métallique (B) de composition chimique identique ou différente de celle du matériau (A) obtenue par le procédé et sa variante, tels que définis à l'une quelconques des revendications 1 à 4 et 6 à 28.

30 30. Electrolyte solide ou conducteur mixte ionique - électronique, caractérisé en ce qu'il consiste en une composition solide de faible épaisseur, constituée essentiellement d'un matériau céramique et/ou métallique (A) présentant, au sein de ladite composition, un gradient de concentration superficielle, d'un matériau céramique et/ou métallique (B) de composition chimique identique ou différente de celle

du matériau (A) obtenue par la variante de procédé, telle que définie à l'une quelconques des revendications 5 et 16 à 28.

31. Cellule électrochimique comprenant un électrolyte solide tel que défini à la revendication 30.

5 . 32. Membrane céramique conductrice mixte ionique - électronique, comprenant un conducteur mixte ionique - électronique tel que défini à la revendication 30.

33. Membrane céramique conductrice mixte ionique - électronique comprenant un matériau (A), choisi parmi :

10 (i) - Les oxydes de formule (I) :

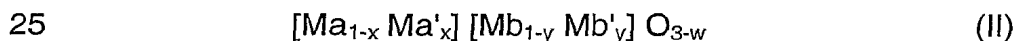


dans laquelle M représente au moins un atome trivalent ou tétravalent principalement choisi parmi, le bismuth (Bi), le cérium (Ce), le zirconium (Zr), le thorium (Th), le gallium (Ga) ou l'hafnium (Hf), a et b sont tels que la structure  $M_aO_b$  est électriquement neutre, R représente au moins un atome divalent ou trivalent choisi principalement parmi le magnésium (Mg), le calcium (Ca) ou le baryum (Ba), le strontium (Sr), le gadolinium (Gd), le scandium (Sc), l'ytterbium (Yb), l'yttrium (Y), le samarium (Sm) l'erbium (Er), l'indium (In), le niobium (Nb) ou le lanthane (La), c et d sont tels que la structure  $R_cO_d$  est électriquement neutre, x est généralement compris entre 0,05 et 0,30 et plus particulièrement, entre 0,075 et 0,15 et plus particulièrement les zircons stabilisés de formule (Ia) :

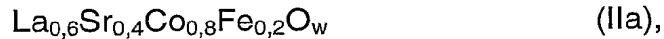


dans laquelle x est compris entre 0,05 et 0,15;

(ii) - Les matériaux pérovskites, de formule (II) :



dans laquelle, Ma et Ma', identiques ou différents, sont choisis dans les familles des alcalino-terreux, des lanthanides et des actinides et plus particulièrement parmi La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, ou les Mg, Ca, Sr ou Ba, Mb et Mb', identiques ou différents, représentent un ou plusieurs atomes choisis parmi les métaux de transition, et plus particulièrement parmi Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ou Ga, x et y, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 0 et inférieurs ou égaux à 1 et w est tel que la structure en cause est électriquement neutre et plus particulièrement les composés de formule (IIa) :

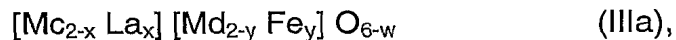


dans laquelle w est tel que la structure de formule (IIa), est électriquement neutre, ou :

(iii) - Les matériaux de la famille des Brown - Millerites de formule (III) :



dans laquelle, Mc représente un métal ou un mélange de métaux de la famille des composés alcalino -terreux, Mg, Ca, Sr ou Ba, Mc', représente un métal ou un mélange de métaux de la famille des lanthanides et des actinides et plus particulièrement parmi La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu ou Y ; Md  
10 représente un métal ou un mélange de métaux, de la famille des métaux de transition 3d ou des métaux du groupe 13 et Md' représente un métal ou un mélange de métaux, de la famille des métaux de transition 3d, des métaux du groupes 13, des lanthanides ou des actinides, x et y, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 0 et inférieurs ou égaux à 2 et w est tel que la structure en cause est élec-  
15 triquement neutre et plus particulièrement les matériaux de formule (IIIa) :



ou de formule (IIIb) :



ou de formule (IIIc) :



et constituant une phase dense, à gradient de porosité superficielle contrôlé, supporté par un matériau (B) choisi parmi les carbures ou les nitrures comme le carbure de silicium SiC ou le nitrure de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, les SiAlON, l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les silicates d'aluminium et leurs dérivés comme la mullite (2SiO<sub>2</sub>.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou la cordiérite  
25 (Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>), la magnésie (MgO), les phosphates de calcium et leurs dérivés comme l'hydroxy apatite [Ca<sub>4</sub> (CaF) (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], le phosphate tricalcique [Ca<sub>3</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], les oxydes céramiques non dopés tels que la zircone (ZrO<sub>2</sub>) ou la cérine (CeO<sub>2</sub>), et constituant un support poreux.

34. Membrane telle que définie à la revendication 33, comprenant en outre  
30 un catalyseur de réformage appliqué sur la face externe de la phase dense de matériau (A).

35. Utilisation de l'électrolyte solide tel que défini à la revendication 30, pour extraire l'oxygène d'un mélange gazeux en contenant ou pour analyser la présence d'oxygène dans une atmosphère gazeuse.

5 36. Procédé de préparation d'oxygène ultra - pur consistant en la séparation de l'oxygène de l'air par conduction ionique à travers une cellule électrochimique telle que définie à la revendication 31.

37. Procédé de réduction, voire d'élimination, de l'oxygène d'une atmosphère gazeuse dans laquelle sont effectuées des applications nécessitant des atmosphères sans ou à faible teneur en oxygène, consistant en la séparation de  
10 l'oxygène de ladite atmosphère, par conduction ionique à travers une cellule électrochimique telle que définie à la revendication 31.

38. Procédé de production d'énergie thermique et électrique au sein d'une pile à combustible solide, par réaction de l'oxygène et de l'hydrogène, caractérisé en ce que ledit oxygène est obtenu en le séparant de l'air, par conduction ionique à  
15 travers une membrane céramique telle que définie à l'une des revendications 32 ou 33.

39. Utilisation d'une membrane telle que définie à la revendication 34, en qualité de réacteur membranaire catalytique dans un procédé de production de gaz de synthèse par réaction catalytique du gaz naturel, éventuellement de vapeur  
20 d'eau et d'oxygène, caractérisé en ce que ledit oxygène est obtenu en le séparant de l'air, par conduction mixte ionique - électronique à travers ladite membrane.

40. Utilisation d'une membrane telle que définie à la revendication 34, dans un procédé industriel de synthèse d'un composé organique à partir de molécules hydrocarbonées comprenant au moins une étape d'oxydation catalytique ou non  
25 mettant en œuvre de l'oxygène gazeux, caractérisé en ce que ledit oxygène est obtenu en le séparant de l'air, par conduction mixte ionique - électronique, à travers ladite membrane.

41. Utilisation d'une composition obtenue par le procédé ou sa variante, tels que définis à l'une des revendications 1 à 28, pour préparer des membranes de filtration des gaz ou des liquides, des jonctions céramiques / métal, des biomatériaux  
30 ou des capteurs.

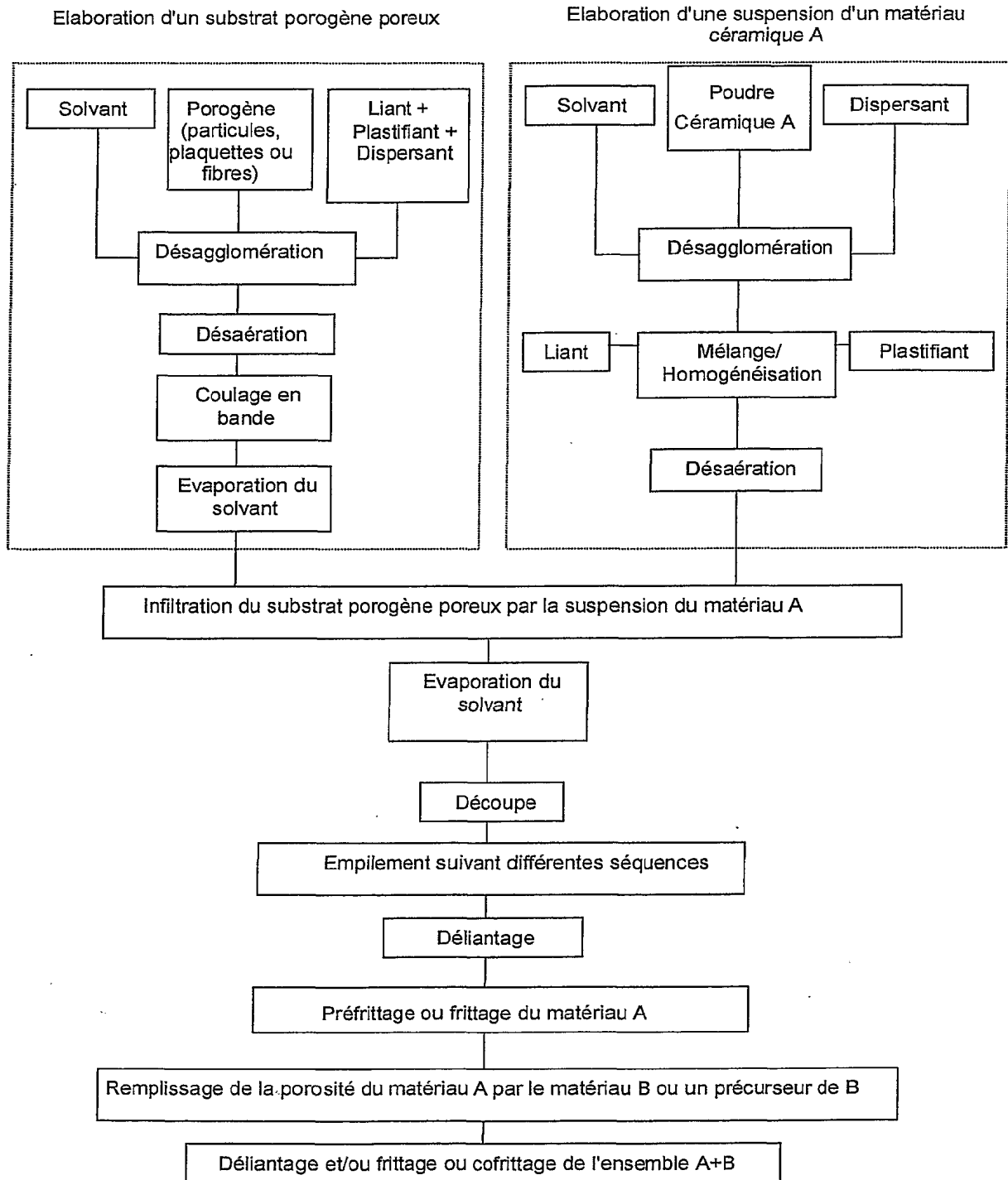


Figure 1

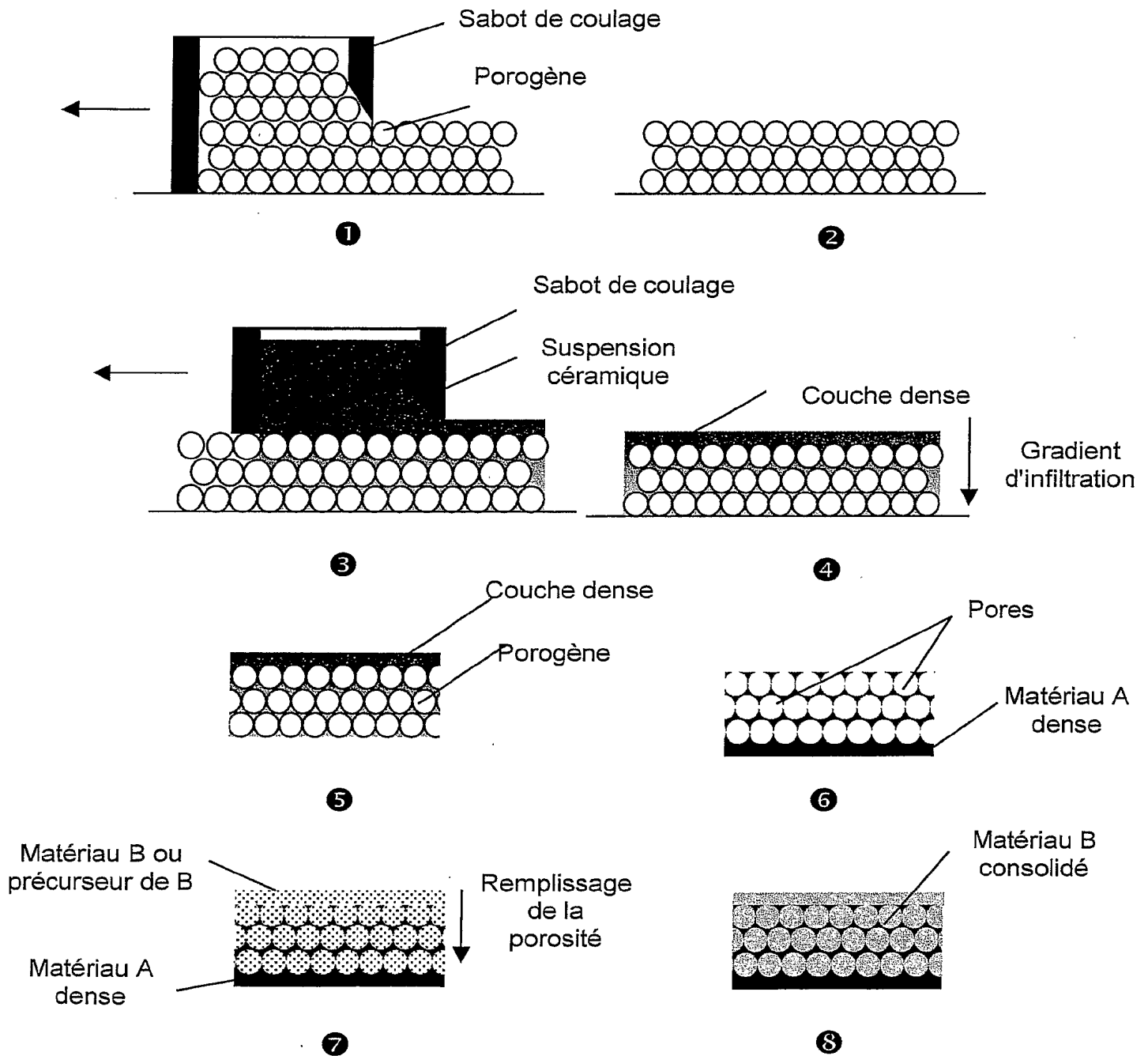


Figure 2

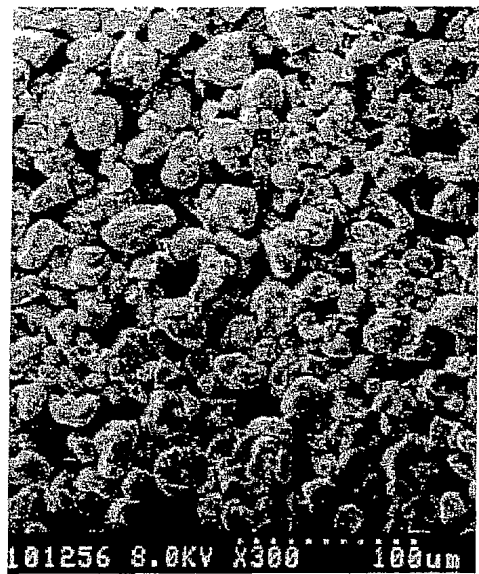
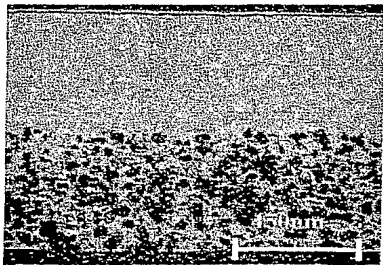
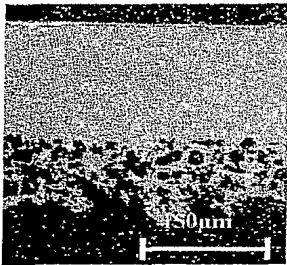


Figure 3

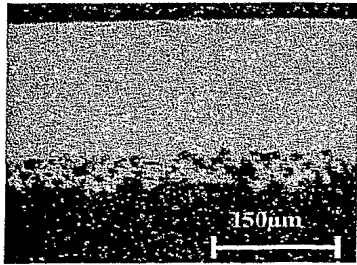
		Numéro de photo		
		1	2	3
Composition volumique (%)	solvant + cire de polypropylène	100%	95%	90%
	liant	0%	2,5%	5%
	plastifiant	0%	2,5%	5%



N°1



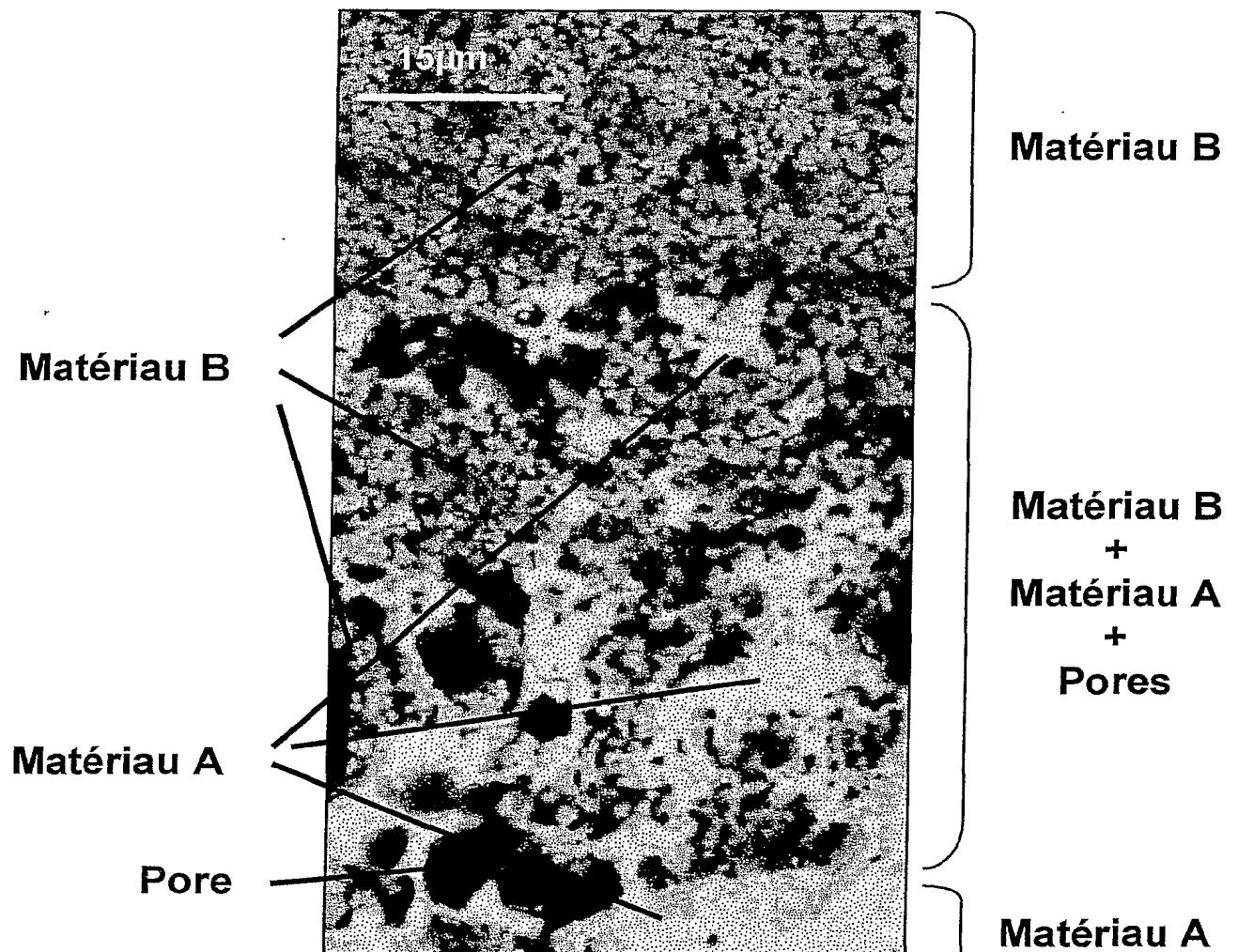
N°2



N°3

Figure 4

Figure 6





5 / 5

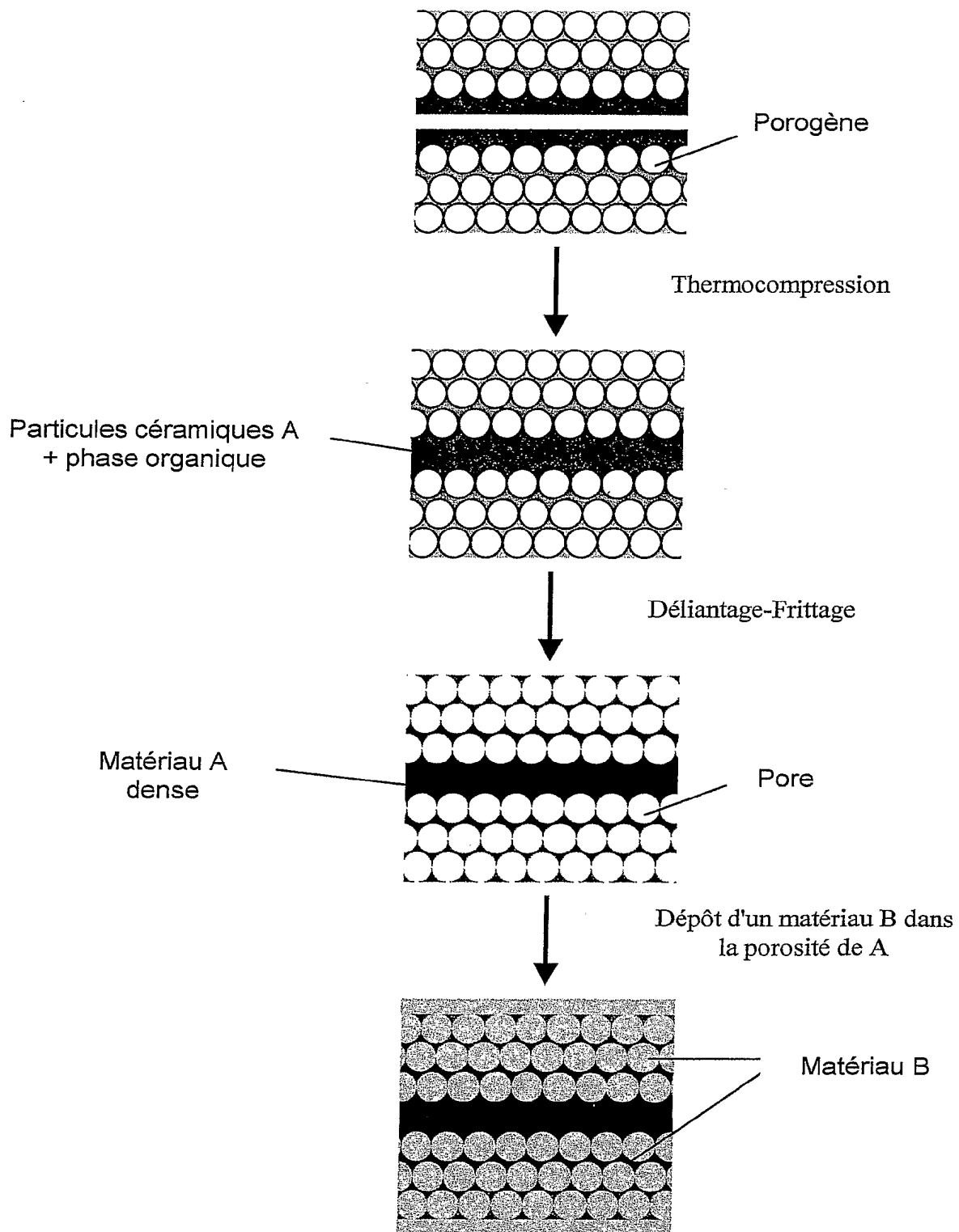


Figure 6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/01659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C04B38/06 B22F3/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B B22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 4, 23 January 1989 (1989-01-23) Columbus, Ohio, US; abstract no. 28156u, page 274; XP000017620 abstract & JP 63 166776 A (NABEYA IRON AND TOOL WORKS) 9 July 1988 (1988-07-09) --- -/--	1,2,7,9, 12,29,41

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 September 2002

Date of mailing of the international search report

24/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Daeleman, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I Application No

PCT/FR 02/01659

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 14, 3 October 1988 (1988-10-03) Columbus, Ohio, US; abstract no. 115046f, page 297; XP000017238 abstract & RO 92 513 A (G. POPA, ET AL.) 30 September 1987 (1987-09-30) ---	1,2,7,9, 12,29,41
X	EP 0 661 247 A (GEN MOTORS CORP) 5 July 1995 (1995-07-05) claims 14,21 ---	1,2,7,9, 12,29,41
X	DE 196 21 638 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 4 December 1997 (1997-12-04) examples ---	1,2,7,9, 12,29,41
A	GB 1 033 560 A (PITTSBURGH PLATE GLASS CO) 22 June 1966 (1966-06-22) claim 10 ---	1,7
A	FR 2 023 884 A (DUNLOP CO LTD) 21 August 1970 (1970-08-21) claims 1,8 ---	
A	EP 0 212 230 A (MAN TECHNOLOGIE GMBH) 4 March 1987 (1987-03-04) claims ---	1
A	US 6 103 397 A (SUGIMOTO YUKIHIRO ET AL) 15 August 2000 (2000-08-15) claim 1 ---	1,15
A	EP 0 710 995 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 8 May 1996 (1996-05-08) claims 9,12 ---	1,15
A	WO 98 48918 A (KINIKOGLU NIHAT G ;KINIKOGLU SEHER (TR)) 5 November 1998 (1998-11-05) ---	
A	US 5 030 396 A (SAITA KENJI ET AL) 9 July 1991 (1991-07-09) ---	
A	WO 95 32050 A (AIR LIQUIDE ;KLEITZ MICHEL (FR); LAGRANGE GILLES (FR); MAIRESSE GA) 30 November 1995 (1995-11-30) ---	
A	FR 2 780 717 A (AIR LIQUIDE) 7 January 2000 (2000-01-07) ---	
	---	

-/-

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

al Application No

PCT/FR 02/01659

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Week 199730 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1997-328389 XP002198667 &amp; JP 09 132459 A (SHINETSU CHEM IND CO) abstract</p> <p>-----</p>	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/FR 02/01659

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 63166776	A	09-07-1988	JP	2540138 B2	02-10-1996
RO 92513	A	30-09-1987	RO	92513 A2	30-09-1987
EP 0661247	A	05-07-1995	US	5427853 A	27-06-1995
			EP	0661247 A1	05-07-1995
			JP	8053724 A	27-02-1996
			US	5520861 A	28-05-1996
DE 19621638	A	04-12-1997	DE	19621638 A1	04-12-1997
			AT	200475 T	15-04-2001
			AU	727395 B2	14-12-2000
			AU	3170297 A	05-01-1998
			BR	9709412 A	11-01-2000
			CN	1220649 A	23-06-1999
			DE	59703357 D1	17-05-2001
			DK	907621 T3	23-07-2001
			WO	9745381 A1	04-12-1997
			EP	0907621 A1	14-04-1999
			ES	2159139 T3	16-09-2001
			JP	2000510808 T	22-08-2000
			KR	2000016158 A	25-03-2000
			NZ	333012 A	26-05-2000
			PT	907621 T	30-10-2001
GB 1033560	A	22-06-1966	DE	1496622 A1	14-08-1969
			FR	1375997 A	23-10-1964
FR 2023884	A	21-08-1970	BE	742077 A	04-05-1970
			DE	1958576 A1	19-11-1970
			FR	2023884 A5	21-08-1970
			NL	6917267 A	26-05-1970
EP 0212230	A	04-03-1987	DE	3529075 A1	19-02-1987
			EP	0212230 A2	04-03-1987
			JP	62039639 A	20-02-1987
US 6103397	A	15-08-2000	JP	3007868 B2	07-02-2000
			JP	11000753 A	06-01-1999
			DE	19810544 A1	17-09-1998
EP 0710995	A	08-05-1996	JP	8138680 A	31-05-1996
			JP	9017433 A	17-01-1997
			CA	2161287 A1	08-05-1996
			CN	1132949 A ,B	09-10-1996
			DE	69520325 D1	19-04-2001
			DE	69520325 T2	23-08-2001
			EP	0710995 A2	08-05-1996
			TW	425733 B	11-03-2001
			US	6020089 A	01-02-2000
			US	5965298 A	12-10-1999
WO 9848918	A	05-11-1998	WO	9848918 A1	05-11-1998
			AU	2799697 A	24-11-1998
US 5030396	A	09-07-1991	CA	1325327 A1	21-12-1993
			JP	63182274 A	27-07-1988
			EP	0276105 A1	27-07-1988

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/FR 02/01659

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5030396	A	US 5158726 A DE 3862118 D1	27-10-1992 02-05-1991
WO 9532050	A	30-11-1995	
		FR 2720080 A1 AU 2619795 A CA 2190741 A1 DE 69503244 D1 DE 69503244 T2 EP 0759803 A1 WO 9532050 A1 JP 10506041 T US 5785839 A ZA 9504073 A	24-11-1995 18-12-1995 30-11-1995 06-08-1998 18-02-1999 05-03-1997 30-11-1995 16-06-1998 28-07-1998 23-08-1996
FR 2780717	A	07-01-2000	
		FR 2780717 A1 CN 1307542 T EP 1098849 A1 WO 0001619 A1 JP 2002519838 T US 6207038 B1	07-01-2000 08-08-2001 16-05-2001 13-01-2000 02-07-2002 27-03-2001
JP 9132459	A	20-05-1997	NONE

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Internationale No  
 PCT/FR 02/01659

 A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
 CIB 7 C04B38/06 B22F3/11

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C04B B22F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 4, 23 janvier 1989 (1989-01-23) Columbus, Ohio, US; abstract no. 28156u, page 274; XP000017620 abrégé & JP 63 166776 A (NABEYA IRON AND TOOL WORKS) 9 juillet 1988 (1988-07-09) --- -/--	1,2,7,9, 12,29,41

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&amp;\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 septembre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/09/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Daeleman, P

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 14, 3 octobre 1988 (1988-10-03) Columbus, Ohio, US; abstract no. 115046f, page 297; XP000017238 abrégé & RO 92 513 A (G. POPA, ET AL.) 30 septembre 1987 (1987-09-30) ---	1,2,7,9, 12,29,41
X	EP 0 661 247 A (GEN MOTORS CORP) 5 juillet 1995 (1995-07-05) revendications 14,21 ---	1,2,7,9, 12,29,41
X	DE 196 21 638 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 4 décembre 1997 (1997-12-04) exemples ---	1,2,7,9, 12,29,41
A	GB 1 033 560 A (PITTSBURGH PLATE GLASS CO) 22 juin 1966 (1966-06-22) revendication 10 ---	1,7
A	FR 2 023 884 A (DUNLOP CO LTD) 21 août 1970 (1970-08-21) revendications 1,8 ---	
A	EP 0 212 230 A (MAN TECHNOLOGIE GMBH) 4 mars 1987 (1987-03-04) revendications ---	1
A	US 6 103 397 A (SUGIMOTO YUKIHIRO ET AL) 15 août 2000 (2000-08-15) revendication 1 ---	1,15
A	EP 0 710 995 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 8 mai 1996 (1996-05-08) revendications 9,12 ---	1,15
A	WO 98 48918 A (KINIKOGLU NIHAT G ;KINIKOGLU SEHER (TR)) 5 novembre 1998 (1998-11-05) ---	
A	US 5 030 396 A (SAITA KENJI ET AL) 9 juillet 1991 (1991-07-09) ---	
A	WO 95 32050 A (AIR LIQUIDE ;KLEITZ MICHEL (FR); LAGRANGE GILLES (FR); MAIRESSE GA) 30 novembre 1995 (1995-11-30) ---	
A	FR 2 780 717 A (AIR LIQUIDE) 7 janvier 2000 (2000-01-07) ---	
	---	

-/--



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No  
PCT/FR 02/01659

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>           DATABASE WPI            Week 199730            Derwent Publications Ltd., London, GB;            AN 1997-328389            XP002198667            &amp; JP 09 132459 A (SHINETSU CHEM IND CO)            abrégé            -----         </p>	

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Id de Internationale No

PCT/FR 02/01659

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 63166776	A	09-07-1988	JP 2540138 B2	02-10-1996
RO 92513	A	30-09-1987	RO 92513 A2	30-09-1987
EP 0661247	A	05-07-1995	US 5427853 A	27-06-1995
			EP 0661247 A1	05-07-1995
			JP 8053724 A	27-02-1996
			US 5520861 A	28-05-1996
DE 19621638	A	04-12-1997	DE 19621638 A1	04-12-1997
			AT 200475 T	15-04-2001
			AU 727395 B2	14-12-2000
			AU 3170297 A	05-01-1998
			BR 9709412 A	11-01-2000
			CN 1220649 A	23-06-1999
			DE 59703357 D1	17-05-2001
			DK 907621 T3	23-07-2001
			WO 9745381 A1	04-12-1997
			EP 0907621 A1	14-04-1999
			ES 2159139 T3	16-09-2001
			JP 2000510808 T	22-08-2000
			KR 2000016158 A	25-03-2000
			NZ 333012 A	26-05-2000
			PT 907621 T	30-10-2001
GB 1033560	A	22-06-1966	DE 1496622 A1	14-08-1969
			FR 1375997 A	23-10-1964
FR 2023884	A	21-08-1970	BE 742077 A	04-05-1970
			DE 1958576 A1	19-11-1970
			FR 2023884 A5	21-08-1970
			NL 6917267 A	26-05-1970
EP 0212230	A	04-03-1987	DE 3529075 A1	19-02-1987
			EP 0212230 A2	04-03-1987
			JP 62039639 A	20-02-1987
US 6103397	A	15-08-2000	JP 3007868 B2	07-02-2000
			JP 11000753 A	06-01-1999
			DE 19810544 A1	17-09-1998
EP 0710995	A	08-05-1996	JP 8138680 A	31-05-1996
			JP 9017433 A	17-01-1997
			CA 2161287 A1	08-05-1996
			CN 1132949 A , B	09-10-1996
			DE 69520325 D1	19-04-2001
			DE 69520325 T2	23-08-2001
			EP 0710995 A2	08-05-1996
			TW 425733 B	11-03-2001
			US 6020089 A	01-02-2000
			US 5965298 A	12-10-1999
WO 9848918	A	05-11-1998	WO 9848918 A1	05-11-1998
			AU 2799697 A	24-11-1998
US 5030396	A	09-07-1991	CA 1325327 A1	21-12-1993
			JP 63182274 A	27-07-1988
			EP 0276105 A1	27-07-1988

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No  
PCT/FR 02/01659

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5030396 A		US 5158726 A DE 3862118 D1	27-10-1992 02-05-1991
WO 9532050 A	30-11-1995	FR 2720080 A1 AU 2619795 A CA 2190741 A1 DE 69503244 D1 DE 69503244 T2 EP 0759803 A1 WO 9532050 A1 JP 10506041 T US 5785839 A ZA 9504073 A	24-11-1995 18-12-1995 30-11-1995 06-08-1998 18-02-1999 05-03-1997 30-11-1995 16-06-1998 28-07-1998 23-08-1996
FR 2780717 A	07-01-2000	FR 2780717 A1 CN 1307542 T EP 1098849 A1 WO 0001619 A1 JP 2002519838 T US 6207038 B1	07-01-2000 08-08-2001 16-05-2001 13-01-2000 02-07-2002 27-03-2001
JP 9132459 A	20-05-1997	AUCUN	